

مدل سازی و تحلیل ترمودینامیکی تعادل آب-نمک و دی اکسید کربن به کمک معادله حالت ePC-SAFT

زیبا عبداللهی آرپناهی، مهدی عصاره**

استادیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران ایران

چکیده: مولکول‌های آب دارای پیوندهای هیدروژنی قوی هستند. از طرفی حضور یون‌ها در محلول باعث رفتار غیر ایده آل آب می‌شود. هنگامی که آب و نمک در تعادل با گازی مانند دی اکسید کربن قرار می‌گیرند، یک سامانه دوفازی با نیروهای پیچیده بین مولکولی را تشکیل می‌دهند. در این پژوهش، هدف آن است که تعادل آب دارای نمک سدیم کلرید و گاز دی اکسید کربن، مدل سازی شود. مدل سازی تعادل ترمودینامیکی این سامانه با استفاده از معادله حالت ePC-SAFT انجام شده است. معادله حالت الکترولیتی ارایه شده، ترکیبی از معادله حالت PC-SAFT و تئوری دمای هوکل می‌باشد. حضور نیروهای بین مولکولی دافعه، پراکنندگی و تجمع‌ی توسط معادله حالت PC-SAFT و نیروهای الکترواستاتیکی توسط تئوری دمای هوکل محاسبه می‌شوند. در این پژوهش، ابتدا پیاده‌سازی این معادله صحت سنجی شده است و قابلیت پیش‌بینی معادله حالت ePC-SAFT برای سامانه خالص غیرتجمعی و تجمع‌ی، مورد بررسی قرار گرفته است. سپس پیش‌بینی رفتار فازی برای سامانه‌های آب-نمک، آب-دی اکسید کربن و سامانه سه جزئی آب-نمک-دی اکسید کربن انجام شده است. در انتها، با توجه به داده‌های تجربی از منابع معتبر، برازش پارامتر اندرکنش دوتایی آب-دی اکسید کربن در سامانه آب-دی اکسید کربن و آب-دی اکسید کربن-نمک صورت گرفته است. معادله حالت ذکر شده، داده‌های آزمایشگاهی را برای محلول الکترولیت مورد نظر با دقت مناسبی پیش‌بینی نموده است، که درصد انحراف نسبی میانگین از داده‌های آزمایشگاهی فشار بخار اشباع بدون تنظیم پارامتر k_{ij} و با تنظیم k_{ij} به ترتیب برابر با ۲۱/۴۶ و ۱۴/۶۱، به دست آمده است. در این پژوهش مشاهده شد که حضور یون‌ها در محلول، تاثیر کمی بر اندرکنش دوتایی آب-دی اکسید کربن دارد.

واژگان کلیدی: محلول‌های الکترولیت، دی اکسید کربن، ePC-SAFT، مدل سازی تعادل دوفازی، نمک کلرید سدیم

KEYWORDS: Electrolyte Solutions, Carbon Dioxide, ePC-SAFT, Two-Phase Equilibrium modeling, Sodium chloride salt.

مقدمه

از مهم‌ترین منابع منتشرکننده دی اکسید کربن می‌توان به نیروگاه‌های برق با سوخت فسیلی، همچنین واحدهای بزرگ پتروشیمی و کارخانه‌های فولاد و آلومینیوم نام برد. در بسیاری از موارد، باید دی اکسید کربن تولیدی توسط این بخش‌ها از سایر گازهای خروجی

مسائل آلودگی محیط‌زیست از اهمیت بسزایی برخوردار است. یکی از مسائل آلودگی هوا، به علت انتشار گازهای گلخانه‌ای به ویژه اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد و دی اکسید کربن می‌باشد. از میان این گازها دی اکسید کربن تاثیر زیادی بر محیط‌زیست دارد [۱].

*Email: assarehm@iust.ac.ir

**عهده‌دار مکاتبات

چنین محلول‌های الکترولیتی رفتار فازی بسیار پیچیده‌ای دارند. از آن جایی که داده‌های تجربی و آزمایشگاهی، نمی‌توانند همه شرایط عملیات ذخیره سازی زیرزمینی دی اکسید کربن را پوشش دهند، مدل سازی تئوری در این زمینه ضروری است. در این میان، آگاهی از تعادل بخار- مایع آب و نمک (معرف آب سازندی) و دی اکسید کربن ضروری است. مدل سازی یک سامانه ساده شده آب سازندی یعنی آب و نمک کلرید سدیم در تعادل با دی اکسید کربن به عنوان قدم اول در جریان این مدل سازی پیچیده می‌باشد.

محلول‌های الکترولیت، شامل موادی هستند که به طور کامل یا به مقدار کم در آب تفکیک می‌شوند. محلول‌های الکترولیت رسانای جریان الکتریکی هستند. الکترولیت‌ها به دو دسته قوی و ضعیف تقسیم‌بندی می‌شوند. موادی که به صورت کامل حل می‌شوند و رسانایی بالایی دارند، الکترولیت قوی تشکیل می‌دهند. موادی که به صورت جزئی حل می‌شوند، الکترولیت ضعیف می‌باشند. محلول‌های الکترولیتی به دلیل نیروهای الکترواستاتیکی بلند برد میان ذره‌های یونی، با محلول‌های غیرالکترولیتی متفاوت بوده و همین امر سبب غیرایده‌آلی شدید این محلول‌ها شده است. به طوری که استفاده از مدل‌های غیرالکترولیتی برای محلول‌های الکترولیتی مستلزم اصلاحات چشمگیری در این مدل‌ها می‌باشد [۹]. یکی از تلاش‌های مقدماتی برای بکار بردن EOS در محلول‌های الکترولیت توسط پلانچ و رنون^۱ صورت گرفت. در این کار، آن‌ها از نظریه MSA برای نشان دادن مدل محلول‌های الکترولیت استفاده کردند [۱۰]. علاوه بر این، چندین مطالعه بر اساس EOS های مکعبی توسط کلارک و بیشنوی^۲ [۱۱]، راتشن^۳ و همکاران [۱۲]، فارست و رنون^۴ [۱۳]، مایر و سندلر^۵ [۱۴] و سورید و ویتسون^۶ [۱۵] انجام شده است.

همچنین، پژوهش‌های گوناگونی در زمینه بررسی تعادل آب و دی اکسید کربن وجود دارد. والتز^۷ و همکاران در سال ۲۰۰۴ میلادی، با استفاده از یک دستگاه استاتیکی-تحلیلی، داده‌های تعادلی بخار- مایع آب و دی اکسید کربن در بازه وسیعی از دماهای گوناگون و فشار بالا تا ۸ مگاپاسکال را اندازه‌گیری کردند. همچنین سه مدل گوناگون ترمودینامیکی شامل PR^۸، PR^۸ ترکیب شده با قوانین اختلاط وانگ-سندلر/ هورون-ویدال^۹ و معادله حالت

جداسازی شود و به سازندهای زیر زمینی تزریق شود. ایجاد روش علمی و دقیق و منطبق بر ملاحظات زیست محیطی برای انجام مرحله‌های گوناگون جذب و تزریق، به لایه‌های زیرزمینی، مستلزم درک بهتر ویژگی‌های ترمودینامیکی دی اکسید کربن می‌باشد.

تثبیت غلظت گازهای گلخانه‌ای، به ویژه کربن‌دی‌اکسید در اتمسفر را می‌توان با استفاده از منابع انرژی غیرفسیلی مانند استفاده از انرژی‌های باد، خورشیدی و زیست توده کنترل کرد. با این وجود، هزینه‌های بالای این انرژی‌ها و همچنین فراوانی و در دسترس بودن سوخت‌های فسیلی، باعث به تاخیر افتادن استفاده از چنین انرژی‌هایی که دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشند، شده است [۲]. یکی از راه‌های به حداقل رساندن میزان غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر، استفاده از تکنولوژی جذب و ذخیره‌سازی آن می‌باشد. دی اکسید کربن پس از جذب در واحدهای صنعتی که شامل روش‌های گوناگونی از جمله جذب پسااحتراقی، جذب پیش احتراقی و جذب اکسیژن- سوخت می‌باشد، به محل‌های ذخیره سازی منتقل می‌شود [۳]. ساختارهای زمین شناسی برای ذخیره‌سازی دی اکسید کربن شامل مخازن تخلیه شده نفت و گاز، لایه‌های آب شور زیرزمینی و بسترهای ذغال‌سنگ غیر قابل برداشت می‌باشند [۵]. لایه‌های آب شور زیرزمینی و مخازن تخلیه شده ظرفیت و گستردگی بالایی را به منظور ذخیره‌سازی دی اکسید کربن دارا می‌باشند. برخی از لایه‌های موجود در زیر زمین دارای سیال شوری می‌باشند که برای مصرف‌های همچون آشامیدن و کشاورزی مناسب نمی‌باشند. در واقع این لایه‌ها بخشی از مخازن نفت و گاز هستند و بسیاری از ویژگی‌های آن‌ها را در بردارند. لایه‌های آب شور زیرزمینی به طور گسترده‌ای در سرتاسر دنیا وجود دارند. میزان شور بودن این لایه‌ها از چند میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰ گرم بر لیتر نیز می‌رسد و هر چه عمق لایه افزایش یابد، میزان شوری سیال آن نیز افزایش می‌یابد [۶]. به اصطلاح، سیال شور درون این لایه‌ها را آب سازندی می‌نامند. آب سازند، دارای جامدها و املاح حل شده می‌باشد. در واقع، آب سازند یک محلول الکترولیت قوی بوده که دارای نمک‌های غیرآلی گوناگونی است که یکی از آن‌ها، سدیم کلرید می‌باشد [۷]. میزان نمک های غیرآلی محلول در آب سازندی، بر ویژگی‌های حجمی تعادلی آب سازندی موثر است [۸].

(۱) Planche and Renon

(۳) Raatschen

(۵) Myers and Sandler

(۷) Valtz

(۹) Wong-Sandler/Huron-Vidal

(۲) Clarke and Bishnoi

(۴) Furst and Renon

(۶) Soreide and Whitson

(۸) Peng-Robinson

الکترولیتی در نظر بگیرند. بدین ترتیب، پیش‌بینی تعادلات فازی الکترولیت‌ها مستلزم محاسبه نیروهای بین مولکولی برد کوتاه نظیر نیروهای جاذبه و دافعه و همچنین نیروهای بین مولکولی برد بلند اجزای یونی می‌باشد. معادله‌های حالت یا مدل‌های انرژی آزاد گیبس اضافی برای پیش‌بینی تعادلات ترمودینامیکی برای نیروهای بین مولکولی کوتاه برد، بکار می‌روند. برای محاسبه نیروهای بین مولکولی بلند برد از تئوری دبی-هوکل (D-H) یا تقریب کروی متوسط (MSA) استفاده می‌شود. اخیراً، معادله‌های حالت آماری، در زمینه پیش‌بینی ویژگی‌های فازی سامانه‌های الکترولیت، کاربرد وسیعی پیدا کرده‌اند. یکی از نسخه‌های معادله‌های آماری که با اقبال زیادی هم‌روبه رو شده است، معادله پی سی سفت الکترولیت (ePC-SAFT) است. در این پژوهش بنا است تا به کمک این معادله حالت قوی ویژگی‌های تعادلی و حجمی سامانه‌های تعادلی آب نمک و دی اکسید کربن مدل سازی شود. در این مقاله، در ابتدا معادله حالت ePC-SAFT معرفی شده است. سپس روش حل تعادلی معادله حالت ذکر شده بیان می‌شود. در ادامه، روش صحت‌سنجی پارامترها و تنظیم ضریب برهمکنش دوتایی اجزاء توضیح داده شده است. سرانجام، بحث و نتیجه‌گیری پیرامون موضوع مطرح شده و نتیجه‌های پژوهش بیان شده است.

معادله حالت ePC-SAFT

معادله‌های حالت SAFT، از روش‌های مکانیک آماری تئوری اغتشاش می‌باشند که در سال‌های اخیر، در مدل سازی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. اولین بار چاپمن و همکاران (۱۹۸۹-۱۹۹۰ میلادی) معادله حالتی را توسعه دادند که برای مولکول‌های کروی و زنجیره‌ای با یک یا چند مکان برای تشکیل پیوند هیدروژنی قابل استفاده است. این مدل، زیربنای ایجاد معادله حالت SAFT شد. در واقع از بسط و تعمیم تئوری ورتهایم و ساده‌سازی آن برای سیالاتی که تجمع مولکول‌ها به واسطه نیروهای بین مولکولی در آن‌ها اتفاق می‌افتد، این معادله حالت به وجود آمد [۲۱،۲۰]. از انواع معادله‌های حالت خانواده SAFT، معادله حالت PC-SAFT می‌باشد. این معادله حالت اولین بار توسط گراس و سادوسکی در سال ۲۰۰۱ میلادی ارائه شد. این معادله حالت قادر به پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی گوناگونی چون، دانسیته، فشار بخار، ضریب فعالیت می‌باشد و

SAFT-VR بر پایه پتانسیل چاه مربعی، را برای مدل سازی ترمودینامیکی سامانه دی اکسید کربن-آب به کار بردند و داده‌های حلالیت گاز دی اکسید کربن در هر سه روش مدل سازی، مطابقت خوبی با روش تجربی داشتند [۱۶]. پاپا^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ میلادی، حلالیت دی اکسید کربن در آب را با استفاده از سه مدل ترمودینامیکی گوناگون بررسی کردند. مدل‌های ترمودینامیکی بکار رفته عبارتند از: معادله حالت پنگ راینسون ترکیب شده با قوانین اختلاط و اندروالس، پنگ راینسون ترکیب شده با قوانین اختلاط جهانی^۲ و معادله حالت CPA-PR. معادله حالت CPA-PR عملکرد بهتری برای محاسبه حلالیت دی اکسید کربن در آب داشته است [۱۷].

پژوهش‌ها در زمینه بررسی و مدل سازی انحلال دی اکسید کربن در آب دارای نمک‌ها زیاد نیست. کیه^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۲ میلادی، حلالیت گاز دی اکسید کربن در محلول الکترولیت قوی شامل نمک سدیم کلرید را با استفاده از معادله حالت PSRK و روش LIFAC برای پیش‌بینی ویژگی‌های الکترولیتی سامانه، محاسبه نمودند. همچنین با استفاده از یک دستگاه استاتیک^۴ داده‌های حلالیت دی اکسید کربن را در آب و محلول سدیم کلرید در بازه دمایی ۳۹۳-۳۱۳ کلوین و بازه فشاری تا ۱۰ مگاپاسکال اندازه‌گیری کردند و نمودارهای تعادلی هم‌دما (P-x) را برای این سامانه به دست آوردند. در نهایت نتیجه گرفتند که نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی با نتیجه‌های تجربی مطابقت خوبی دارند [۱۸]. احمدی در سال ۲۰۱۸ میلادی، با استفاده از یک روش آزمایشگاهی فشار بالا، حلالیت دی اکسید کربن را در محلول‌های دارای نمک‌های گوناگون (درجه شوری = ۸۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) در دماهای ۳۰۰-۴۲۴ کلوین و فشارهای بالا تا ۴۱ مگاپاسکال اندازه‌گیری نموده است. برای اطمینان از نتیجه‌ها و روش آزمایشگاهی بکارگرفته شده، او حلالیت دی اکسید کربن در سامانه مورد نظر در همان دما و فشار آزمایشگاهی با استفاده از مدل sCPA-EOS مورد بررسی قرار داد [۱۹].

به دلیل شرایط خاص عملیاتی و الکترولیت بودن سامانه گاز دی اکسید کربن و آب و نمک، برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه، نیازمند مدل پیشرفته و دقیق تری می‌باشد. زیرا محلول‌های الکترولیت به دلیل وجود نیروهای بلند برد بین یون‌هایشان، رفتار غیرایده‌آل تری نسبت به سایر محلول‌ها دارند. در نتیجه معادله‌های ترمودینامیکی مورد استفاده باید بتوانند، اثر نیروهای الکترواستاتیکی را بر تعادلات فازی در سامانه‌های

(۱) Pappa

(۳) Kiepe

(۲) universal mixing rules

(۴) Static apparatus

نیروهای بین مولکولی پراکندگی (سهام نیروهای جاذبه) در قالب انرژی آزاد هلمهوتز به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\bar{a}^{disp} = \frac{-2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\epsilon\sigma^3}}{-\pi\rho\bar{m}I_2(\eta, m)\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3}} \quad (۶)$$

که جملات این معادله خواهند شد:

$$\eta = \xi_3 \quad (۷)$$

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (۸)$$

$$\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (۹)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (۱۰)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (۱۱)$$

در عبارات بالا، k_{ij} ضریب برهمکنش دوتایی در مخلوط، بین جزء i و j می‌باشد که در این مقاله با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی، برازش شده‌اند. برای تعاریف I_1 و I_2 به مرجع این معادله [۲۲] مراجعه شود. با استفاده از تئوری ورتهایم انرژی هلمهوتز تجمعی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\bar{a}^{assoc} = \sum_i [x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right]] \quad (۱۲)$$

که M_i تعداد سایت‌های تجمعی در مولکول i می‌باشد و X^{A_i} کسری از مولکول‌هایی است که در سایت A_i پیوند تشکیل نداده‌اند:

$$X^{A_i} = \left[1 + \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (۱۳)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}(d_{ij})^{seg} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B T}\right) - 1 \right] (\sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j}) \quad (۱۴)$$

که در معادله‌های فوق، $\Delta^{A_i B_j}$ قدرت و طول تجمعی، $\kappa^{A_i B_j}$ حجم تجمعی و $\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B T}$ انرژی تجمعی را نشان می‌دهند. در این مقاله، نیروهای الکترواستاتیکی برد بلند با استفاده از تئوری دبی-هوکل محاسبه می‌شود. اولین تئوری در مدل‌سازی نیروهای الکترواستاتیکی بین اجزای باردار توسط دبی-هوکل توسعه داده شد. در این تئوری، حلال آب به عنوان یک محیط پیوسته، در محلول‌های الکترولیت رقیق در نظر گرفته شده است. چون مقدار مولکول‌های آب، بسیار بیش‌تر از تعداد کل یون‌ها می‌باشند، این فرض امکان‌پذیر است. یون‌ها به عنوان کرات سخت عمل می‌کنند که فاصله آن‌ها از یکدیگر

قابلیت پیش‌بینی این ویژگی‌ها را در بازه وسیعی از دما و فشار، برای سیالت گوناگون را دارد [۲۲]. در این معادله، برای محاسبه نیروهای بین مولکولی برد کوتاه از معادله حالت PC-SAFT ارایه شده توسط گراس و سادوسکی در سال ۲۰۰۱ میلادی استفاده شده است و به دلیل آن که در این معادله‌ها حضور یون‌های دارای بار الکتریکی لحاظ نشده است، برای محاسبه نیروی الکترواستاتیکی، تئوری دبی-هوکل در نظر گرفته شده است. پارامترهای قابل تنظیم مورد نیاز در معادله حالت PC-SAFT شامل تعداد بخش‌ها، قطر بخش‌ها، انرژی پراکندگی، حجم تجمعی و انرژی تجمعی می‌باشند. دو پارامتر حجم و انرژی تجمعی، زمانی که مولکول‌ها قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش موارد مهم این معادله بیان می‌شود و برای مابقی جزئیات به مراجع ذکر شده ارجاع می‌شود [۲۲]. انرژی هلمهوتز آزاد به علت تمام نیروهای بین مولکولی در معادله حالت ePC-SAFT، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp}(m) + a^{assoc} + a^{elec} \quad (۱)$$

که a^{res} انرژی هلمهوتز باقی‌مانده، a^{hc} انرژی هلمهوتز زنجیره کره سخت، a^{disp} انرژی هلمهوتز پراکندگی، a^{assoc} انرژی هلمهوتز تجمعی و a^{elec} انرژی هلمهوتز به علت نیروهای برد بلند الکترواستاتیکی می‌باشد. انرژی هلمهوتز زنجیره متشکل از کرات صلب به‌دست آمده از نیروهای بین مولکولی دافعه‌ای کرات صلب و تشکیل زنجیره می‌باشد:

$$\bar{a}^{hc} = \bar{m} \bar{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (۲)$$

\bar{a}^{hs} انرژی آزاد هلمهوتز برای کرات صلب و g تابع توزیع شعاعی می‌باشد.

$$\bar{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right] \quad (۳)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) * \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 * \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (۴)$$

وابستگی قطر بخش‌های کروی تشکیل دهنده زنجیر به دما برای جزء i به صورت زیر بیان می‌شود.

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (۵)$$

$$EPS_{1000} = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2); U_1 = 3.4279E(02), U_2 = -5.0866E(-03), U_3 = 9.4690E(-07) \quad (23)$$

$$C = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T}; U_4 = -2.0525, U_5 = 3.1159E(03), U_6 = -1.8289E(02) \quad (24)$$

$$B = U_7 + \frac{U_8}{T} + U_9 T; U_7 = -8.0325E(03), U_8 = 4.21452E(06), U_9 = 2.1417 \quad (25)$$

پارامترهای نشان داده شده در معادله در یک بازه وسیعی از داده‌های تجربی شامل داده‌های دمای بالا، بهینه شده‌اند. ضریب تراکم پذیری هم می‌تواند به صورت سهم‌هایی از گاز ایده‌آل، کرات صلب و نیروهای پراکندگی، تجمعی و الکترواستاتیکی بیان شود:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} + Z^{elec} \quad (26)$$

ضریب تراکم پذیری زنجیره کره سخت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} + Z^{chain} \quad (27)$$

جملات مربوط به ضریب تراکم پذیری زنجیر و پراکندگی [۲۲] با جزییات در بیان شده است. ضریب تراکم پذیری تجمعی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i \sum_{A_i} \left[\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\delta X^{A_i}}{\delta \rho} \quad (28)$$

سهم ضریب تراکم پذیری دمای- هوکل نیز خواهد شد:

$$Z^{D-H} = -\frac{N_A \kappa}{24\pi \epsilon R T} \sum_i x_i q_i^2 \chi_i \quad (29)$$

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa a_i)^3} \left[1 + \kappa a_i - \frac{1}{1 + \kappa a_i} - 2 \ln(1 + \kappa a_i) \right] \quad (30)$$

روش حل عددی

اولین مرحله در محاسبه‌های تعادل فازی با استفاده از رویکرد معادله حالت، یافتن ریشه‌های چگالی است. برای محاسبه چگالی در فشار کل سامانه، ابتدا باید معادله را بر حسب چگالی کاهش یافته با استفاده از الگوریتم تکرار محاسبه‌ها تا جایی حل نمود که فشار محاسبه شده، برابر فشار سامانه شود که از روش معادله زیر تخمین زده می‌شود:

$$\rho = \frac{P}{ZkT} \left(10^{10} \frac{m}{A^3} \right)^3 \quad (31)$$

در فلوجارت داده شده در شکل ۱، روند محاسبه چگالی توضیح داده شده است. داده‌های ورودی سامانه، مقدارها درصد مولی اجزای فاز مایع و دمای سامانه می‌باشند. ابتدا یک حدس اولیه برای مقدارهای

برابر با a_i است، که این مقدار برابر با قطر یون می‌باشد. ذره‌های باردار (یون‌ها) در این محیط پیوسته، با یک ثابت دی الکتریک یکنواخت حضور دارند. این تئوری از حل معادله پواسون آغاز می‌شود و سرانجام انرژی آزاد هلمهولتز را به صورت زیر بیان می‌کند [۲۳]:

$$\frac{a^{elec}}{kT} = -\frac{1}{4\pi \epsilon kT} \sum_i \frac{x_i q_i^2}{3} * \kappa \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa a_i) - 2(1 + \kappa a_i) + \frac{1}{2}(1 + \kappa a_i)^2 \right] \quad (15)$$

$$\frac{a^{elec}}{kT} = -\frac{-F^2}{4\pi N_{AV} R T \epsilon} \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{3} \kappa \chi_i \quad (16)$$

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa a_i)^3} \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa a_i) - 2(1 + \kappa a_i) + \frac{1}{2}(1 + \kappa a_i)^2 \right] \quad (17)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_{AV}}{K_B T \epsilon} * \sum_i q_i^2 c_i} = \sqrt{\frac{\rho N e^2}{K_B T \epsilon} * \sum_i Z_i^2 x_i} \quad (18)$$

$$F = e . N_A \quad (19)$$

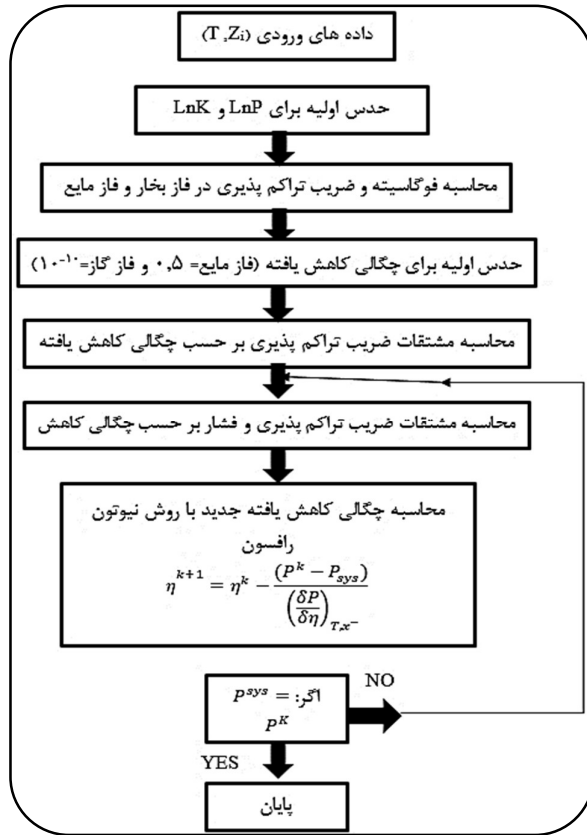
$$q_i = Z_i e \quad (20)$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (21)$$

که x_i جزء مولی یون i ، F ، ثابت فارادی، R ، ثابت گازها می‌باشند. e نشان‌دهنده بار الکترون است. A_i برابر قطر هر یون است، و Z_i ، C_i و ρN به ترتیب، نشان‌دهنده تعداد بار یون، بار یون، غلظت مولی و دانسیته سامانه می‌باشند. V نمایانگر حجم سامانه و n_i تعداد مول‌های جزء i را نشان می‌دهد. κ ، طول گزینش‌پذیری دمای هوکل را نشان می‌دهد. در واقع این خاصیت تعیین کننده بازه برهمکنش‌های یونی (ضخامت موثر یک ابر یونی) است. خارج از این طول، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی قابل چشم پوشی هستند. توانایی یک محیط برای حل شدن یک ترکیب یونی به ثابت دی الکتریک ϵ_r آن محیط وابسته است. ثابت دی الکتریک به کار رفته در این پژوهش، از معادله فلورینو ناسمنتو استفاده شده است [۲۴]:

$$EPS = EPS_{1000} + C \ln((B + P)/(B + 1000)) \quad (22)$$

که p ، فشار (bar)، EPS ، ثابت دی الکتریک، EPS_{1000} ، ثابت دی الکتریک در فشار ۱۰۰۰ بار می‌باشد. ثوابت B ، C پارامترهای وابسته به دما (کلوین) می‌باشند.



شکل ۱ - فلوچارت محاسبه چگالی

فشار و ثوابت تعادلی اجزا با استفاده از معادله‌های تجربی یا داده‌های تجربی در نظر گرفته می‌شود. به کمک معادله حالت ePC-SAFT مقادیرهای فوگاسیته و ضریب فوگاسیته و ضریب تراکم پذیری فازهای مایع و بخار محاسبه می‌شوند. حدس اولیه مناسب برای چگالی کاهش یافته در فازهای مایع و بخار به ترتیب برابر با ۰/۴ و ۱۰^{-۱۰} است. مشتق‌های ضریب تراکم پذیری و فشار بر حسب چگالی کاهش یافته محاسبه می‌شود. برای آپدیت کردن چگالی کاهش یافته از روش نیوتون-رافسون کمک گرفته می‌شود. در نتیجه اگر پس از چند تکرار، فشار داده شده برای سامانه با فشار محاسبه شده برابر شود، حلقه تکرار متوقف شده و آخرین چگالی به دست آمده، نتیجه نهایی الگوریتم می‌باشد. ضریب تراکم‌پذیری می‌تواند از انرژی آزاد هلمهولتز توسط معادله‌های ترمودینامیکی زیر به دست آید:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\delta \bar{a}^{res}}{\delta \eta} \right)_{T, x_i} \quad (32)$$

سپس با کمک معادله حالت ePC-SAFT، مقادیرهای ضریب فوگاسیته و ضریب تراکم پذیری محاسبه شده و تابع g و مشتق تابع g نسبت به متغیرهای سامانه تشکیل داده می‌شود. توابع تشکیل دهنده ماتریس g ، از برابری فوگاسیته‌های اجزا در فاز بخار و فاز مایع در حالت تعادل به دست می‌آیند. مجهولات سامانه شامل فشار و مقادیرهای ثوابت تعادل می‌باشند که ماتریس g را تشکیل می‌دهند. میزان انحراف از مقادیرهای متغیرها در ماتریس Δg تعریف شده و باید مقدار آن از یک عدد بسیار کوچک، کوچک‌تر شود تا الگوریتم بیان شده همگرا شود. برای برورسانی کردن مقدار فشار از روش عددی نیوتون-رافسون استفاده کرده و هنگامی که مقدار فشار محاسبه شده با مقدار فشار تجربی داده شده برابر شود، حلقه تکرار الگوریتم ادامه داشته است، تا فشار سامانه همگرا شود. برای حدس اولیه $\ln p$ از داده‌های تجربی فشار بخار موجود در مقاله‌ها استفاده می‌شود.

می‌توان از روش‌های گوناگونی برای محاسبه حدس اولیه در ثوابت تعادل استفاده کرد. معادله تجربی ویلسون یکی از روش‌هاست.

$$K_i = \frac{P_{c_i}}{P} \exp [5.37(1 + \omega_i)(1 - \frac{T_{c_i}}{T})] \quad (33)$$

فوگاسیته با معادله (۳۷) تعیین می‌شود:

$$f_i^V = y_i P \varphi_i^V, \quad f_i^L = x_i P \varphi_i^L \quad (34)$$

در تعادل مایع-بخار فوگاسیته اجزای فاز بخار با فوگاسیته اجزای فاز مایع با هم برابرند. با جایگذاری داریم:

$$y_i P \varphi_i^V = x_i P \varphi_i^L \quad \text{or} \quad K = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (35)$$

مجهولات سامانه ثوابت تعادلی اجزای مبادله شونده بین دو فاز و فشار اشباع هستند. اگر از دو طرف، لگاریتم گرفته شود، خواهیم داشت:

$$\ln K_i = \ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V \quad (36)$$

تعداد معادله‌ها، به اندازه تعداد اجزای سامانه به علاوه یک می‌باشد.

$$g = \begin{bmatrix} \ln k_1 + \ln \varphi_1^V - \ln \varphi_1^L \\ \ln k_2 + \ln \varphi_2^V - \ln \varphi_2^L \\ \vdots \\ \sum z_i k_i - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (37)$$

مجهولات و متغیرها خواهند شد:

$$\xi = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ \vdots \\ \ln p \end{bmatrix} \quad (38)$$

جدول ۱ - مقادیر پارامترهای معادله حالت ePC-SAFT اجزای سامانه [۲۵،۲۳،۲۲]

ماده	m	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	$k^{A_i B_i}$	$\frac{\epsilon^{A_i B_i}}{k_B}$ (K)
آب	۱/۰۶۵۶	۳/۰۰۰۷	۳۶۶/۵۱	۰/۰۳۴۸۶۸	۲۵۰۰/۷
یون سدیم	۱	۱/۶۲۶۲	۱۱۹/۸۰۶۰	-	-
یون کلر	۱	۳/۵۹۹۱	۳۵۹/۶۶۰۴	-	-
دی اکسید کربن	۱/۳۰۹۷	۳/۲۵۰۷	۹۲/۱۵	-	-

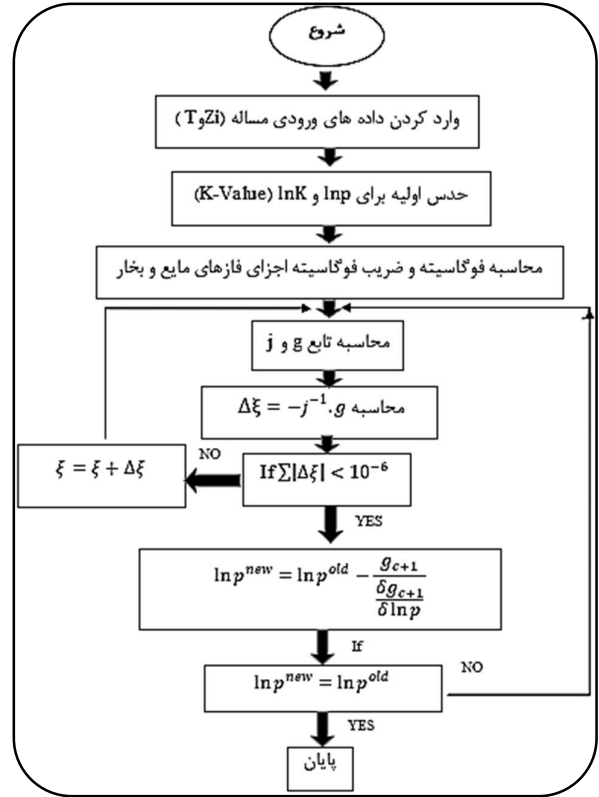
برازش ضریب اندرکنش دوتایی اجزاء مستلزم داشتن ویژگی‌های تعادلی بخار- مایع مانند فشار بخار می‌باشد. تابع هدف به صورت معادله فوق تعریف می‌شود و با استفاده از یک حدس اولیه منطقی، پارامتر مربوطه برای به حداقل رساندن تابع هدف تنظیم می‌شود. برای به حداقل رساندن تابع هدف فوق، از الگوریتم‌های بهینه‌سازی استفاده می‌شود.

بحث و نتیجه‌گیری

برای محاسبه تعادل ترمودینامیکی آب- دی اکسید کربن- نمک، ابتدا تعادل ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالت ePC-SAFT برای سامانه‌های خالص، سامانه دو جزئی آب- دی اکسید کربن و سپس برای سامانه دو جزئی آب- نمک بررسی شد. سرانجام محاسبه‌های تعادلی سامانه سه جزئی آب- دی اکسید کربن- نمک مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر پارامترهای معادله حالت ePC-SAFT برای اجزای سامانه در جدول ۱، آورده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از تعادل ترمودینامیکی برای سامانه‌های فوق‌الذکر در ادامه بیان شده‌اند.

سامانه‌های خالص

محاسبه‌های معادله حالت ePC-SAFT بدین صورت انجام پذیرفت که، ابتدا محاسبه‌های فشار بخار را با استفاده از فلوجارت داده شده در شکل ۲ و به کمک معادله حالت PC-SAFT برای اجزای خالص غیر تجمعی مانند متان، متان و بوتان و سپس برای اجزای تجمعی مانند آب صورت گرفت. در ادامه محاسبه‌های ذکر شده برای سامانه‌های دوتایی شامل آب و کربن دی اکسید بررسی شد. در ادامه نتیجه‌های محاسبه‌های تعادلی فشار بخار و دانسیته مایع برای اجزای خالص آورده شده است. نمودارهای داده شده در شکل ۳، محاسبه‌های تعادلی فشار بخار اشباع و دانسیته مایع اشباع متان را نشان می‌دهند. متان به این دلیل انتخاب شده است که جمله تجمعی و الکترولیت ندارد و می‌تواند صحت پیاده سازی در بخش‌های دیگر را نشان دهد.



شکل ۲ - فلوجارت محاسبه فشار بخار

در سامانه دو جزئی آب و کربن دی اکسید، سه معادله و سه متغیر نیاز است، نیاز به دو متغیر و دو معادله می‌باشد. ماتریس ژاکوبین برای این مسئله خواهد شد:

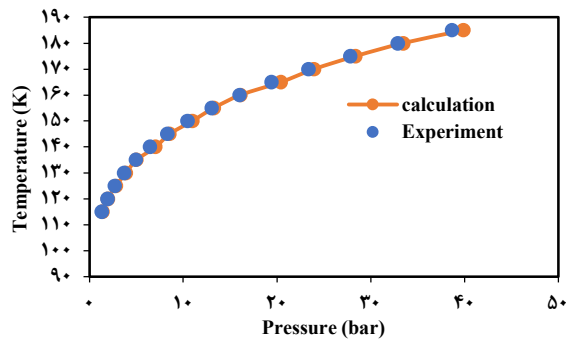
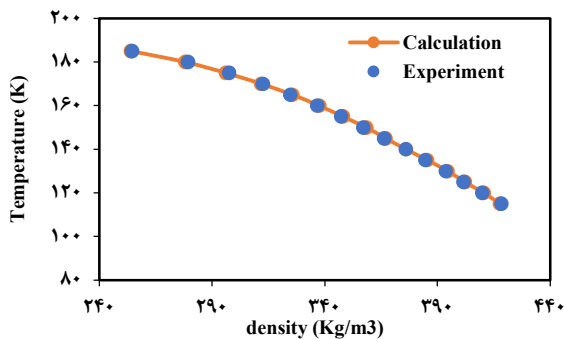
$$j = \begin{bmatrix} \frac{\delta g_1}{\delta \ln k_1} & \frac{\delta g_2}{\delta \ln k_2} & \frac{\delta g_3}{\delta \ln p} \\ \frac{\delta g_2}{\delta \ln k_1} & \frac{\delta g_2}{\delta \ln k_2} & \frac{\delta g_2}{\delta \ln p} \\ \frac{\delta g_3}{\delta \ln k_1} & \frac{\delta g_3}{\delta \ln k_2} & \frac{\delta g_3}{\delta \ln p} \end{bmatrix} \quad (39)$$

مقدار خطا ($\Delta \xi$) یعنی تغییر در هر گام نیوتن رافسون در هر تکرار بروزسانی می‌شود. مقدار خطای سامانه طبق معادله زیر به دست می‌آید:

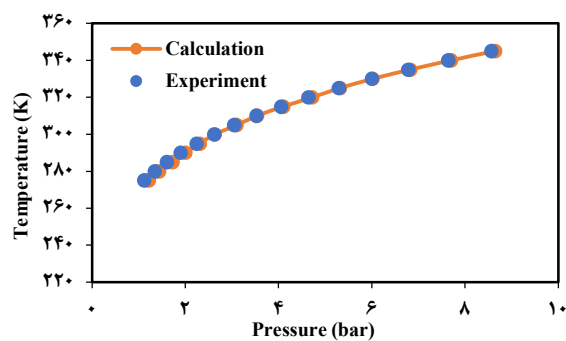
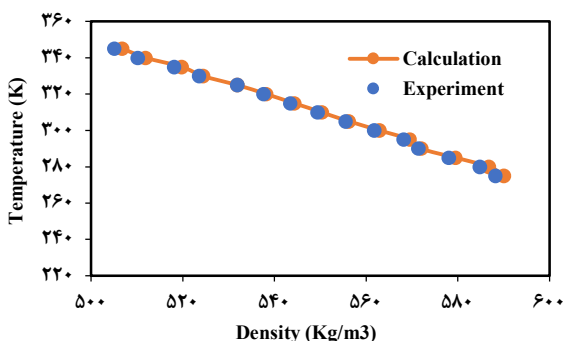
$$\Delta \xi = -j^{-1} \cdot g \quad (40)$$

در این پژوهش پس از پیش بینی رفتار فازی سامانه‌های گوناگون به برازش ضریب‌ها اندرکنش دوتایی پرداخته می‌شود. تابع هدف تعریف شده برای تنظیم پارامتر k_{ij} ، به صورت زیر می‌باشد:

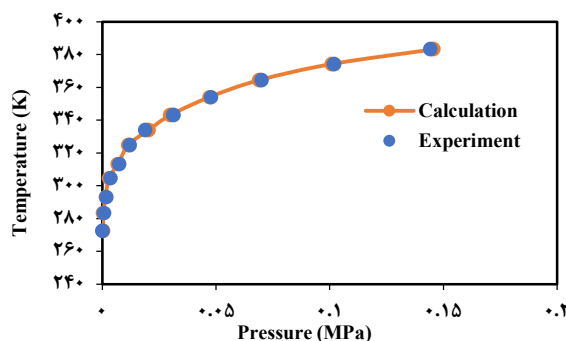
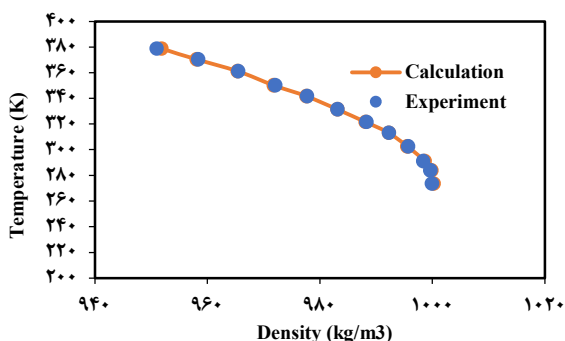
$$OF = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{P_{i,cal}^{sat} - P_{i,exp}^{sat}}{P_{i,exp}^{sat}} \right) \quad (41)$$



شکل ۳ - (سمت راست) نمودار فشار بخار اشباع جزء خالص متان (سمت چپ) نمودار دانسیته مایع جزء خالص متان



شکل ۴ - (سمت راست) فشار بخار اشباع جزء خالص بوتان (سمت چپ) دانسیته مایع اشباع جزء خالص بوتان



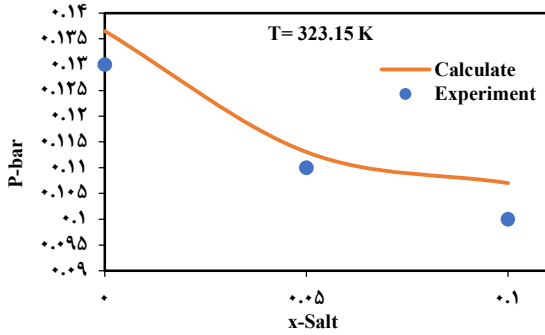
شکل ۵ - (سمت راست) دانسیته مایع اشباع جزء خالص آب (سمت چپ) فشار بخار اشباع جزء خالص آب

پیش، محاسبه‌های تعادلی برای سامانه دو جزئی آب-دی اکسید کربن انجام پذیرفت. شکل ۶ نمودار تعادلی آب-دی اکسید کربن را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار می‌توان مشاهده کرد که با افزایش فشار، میزان حلالیت دی اکسید کربن افزایش می‌یابد. مقدار خطای مطلق میانگین (AAD) برای این سامانه، ۹/۱۷ شده است. با تنظیم پارامتر k_{ij} ، مقدار خطای مطلق سامانه برابر با ۱/۴ درصد می‌شود. شکل ۷، نمودار تعادلی دی اکسید کربن با تنظیم k_{ij} را نشان می‌دهد.

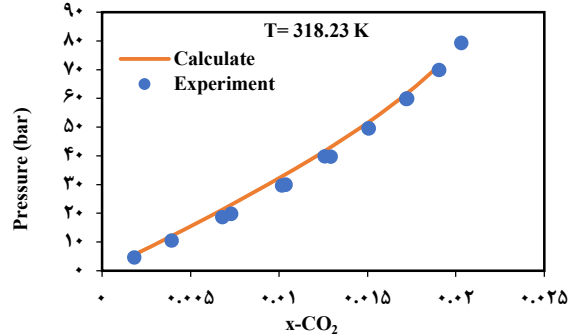
برای بوتان نمودارهای داده شده در شکل ۴، محاسبه‌های تعادلی فشار بخار اشباع و دانسیته مایع اشباع را نشان می‌دهند. برای آب (به عنوان ملکولی که دارای جمله تجمعی است)، نمودارهای داده شده در شکل ۵، محاسبه‌های تعادلی فشار بخار اشباع و دانسیته مایع اشباع را نشان می‌دهند.

سامانه‌های دارای آب و دی اکسید کربن

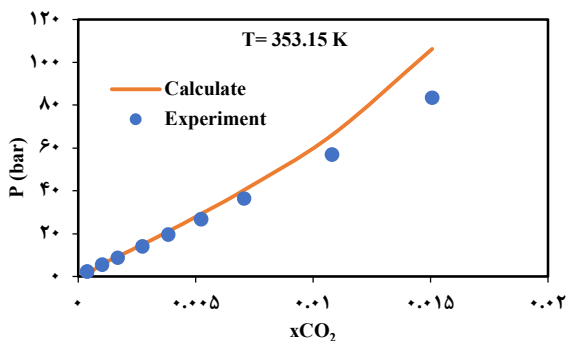
با استفاده از فلوجارت فشار بخار اشباع داده شده در بخش



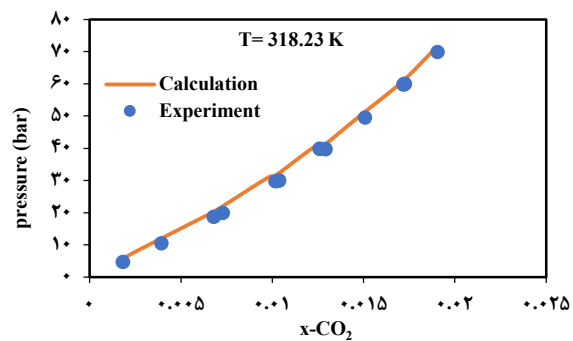
شکل ۸ - نمودار فشار تعادلی آب-نمک سدیم کلرید بر حسب درصد مولی نمک - با مقایسه با داده‌های تجربی [۲۳]



شکل ۶ - نمودار تعادلی فشار بخار اشباع آب-دی اکسید کربن (بدون تنظیم k_{ij}) - داده‌های تجربی [۱۶]



شکل ۹ - نمودار تعادلی آب-دی اکسید کربن-نمک سدیم کلرید- داده‌های تجربی [۱۸]



شکل ۷ - نمودار تعادلی آب-دی اکسید کربن (همراه با تنظیم k_{ij}) - داده‌های تجربی [۱۶]

سامانه دو جزئی آب-نمک

در این سامانه، تعادل ترمودینامیکی بین آب و نمک مورد بررسی قرار گرفت، که شامل دو فاز مایع و بخار می‌باشد، فاز مایع از آب و یون‌های به‌دست آمده از نمک سدیم کلرید شامل سدیم با بار مثبت و کلر با بار منفی، تشکیل شده است و فاز بخار فقط شامل آب می‌باشد. برای آب، توزیع بخش تجمعی و برای یون‌ها، توزیع بخش الکترولیت مطابق با معادله حالت ePC-SAFT محاسبه می‌شود. شکل ۸، فشار بخار اشباع سامانه را بر حسب درصد مولی نمک نشان می‌دهد. مقدار خطای میانگین مطلق در این سامانه، ۲ درصد محاسبه شده است.

سامانه سه جزئی آب-دی اکسید کربن-نمک

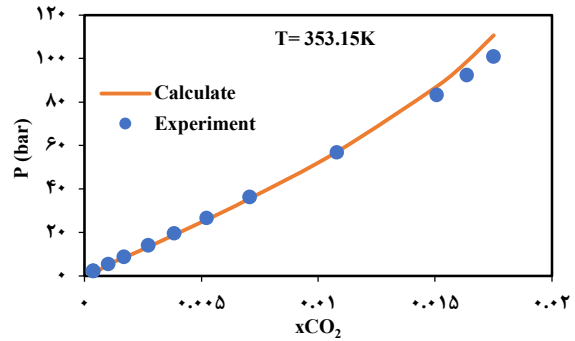
با در نظر گرفتن نیروهای الکترواستاتیک طبق تئوری دبی-هوکل، محاسبات تعادلی فشار بخار برای سامانه سه تایی آب-نمک-گاز نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که فشار محاسبه شده به کمک معادله حالت e-PC-SAFT و با استفاده

از فلوجارت شکل ۲، انطباق مناسبی با فشار آزمایشگاهی دارد. در این سامانه تعادل بین فازهای بخار و مایع مورد بررسی قرار گرفت. که فاز مایع شامل یون‌های به‌دست آمده از نمک، آب و دی اکسید کربن و فاز بخار شامل آب و دی اکسید کربن است. محاسبات فشار بخار حباب با استفاده از معادله حالت ePC-SAFT انجام شد و با داده‌های تجربی موجود مقایسه شد. برای این سامانه، دو حالت در نظر گرفته شده است، یک حالت بدین صورت است که k_{ij} اجزا بهینه و تنظیم نشده می‌شد و در حالت دیگر k_{ij} آب و دی اکسید کربن با بهینه‌سازی تنظیم شده است. در ادامه هر دو حالت با یکدیگر مقایسه شده‌اند و در شکل ۹ و شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. مقدار خطای میانگین مطلق برای این سامانه بدون تنظیم کردن k_{ij} و با تنظیم k_{ij} به ترتیب برابر با، ۲۱/۴۶ و ۱۴/۶۱ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، معادله حالت ePC-SAFT برای مدل‌سازی سامانه‌های آب-نمک (الکترولیتی) و دی اکسید کربن استفاده

j	مشتق‌های ماتریس g نسبت به متغیرها
k_B	ثابت بولتزمن (1.38065×10^{-23} (j/K))
m	تعداد بخش‌ها
MW	جرم مولکولی
N_A	عدد آووگادرو، 6.023×10^{23} (1/mol)
N_P	تعداد داده‌ها
P	فشار (bar)
q_i	بار یون i (C)
R	ثابت گازها، 8.31451 ((Pa.m ³)/(mol.K))
T	دما (K)
T_c	دمای بحرانی
P_c	فشار بحرانی
ω	ضریب بی مرکزی
OF	تابع هدف
x_i	درصد مولی جزء i
z_i	تعداد بار یون i
z	ضریب تراکم پذیری
X_A	درصد مولکول‌های غیر پیوندی در سایت تجمع A
AAD	انحراف میانگین مطلق
CPA	معادله حالت مکعبی-تجمعی
D-H	دبای-هوکل
EOS	معادله حالت
ePC-SAFT	زنجره اغتشاشی الکترولیتی تئوری آماری سیال تجمعی
MSA	تقریب متوسط کرویت
PC-SAFT	زنجره اغتشاشی تئوری آماری سیال تجمعی
$\Delta^{A_i B_j}$	پارامتر قدرت تجمع
ϵ	ثابت دی الکتریک
$\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B T}$	پارامتر انرژی تجمع
κ	طول گزینش‌پذیری دبای هوکل
$\kappa^{A_i B_j}$	حجم تجمع
ρ	دانسیته
ϕ	ضریب فوگاسیته
η	چگالی کاهش یافته
ξ	متغیرها
assoc	تجمعی
disp	پراکندگی



شکل ۱۰ - نمودار تعادلی آب-دی اکسید کربن-نمک (همراه با تنظیم $k_{ij} = -0.2$) - داده‌های تجربی [۱۸]

شده است. این معادله ترکیبی از معادله حالت PC-SAFT ارایه شده توسط گراس و سادوسکی و تئوری دبای هوکل می‌باشد، یک مدل ترمودینامیکی است که با در نظر گرفتن نیروهای بین مولکولی و الکترواستاتیکی بین یون‌ها، رفتار فازی سامانه را پیش‌بینی می‌کند. برای انجام پیاده‌سازی، ابتدا صحت و دقت معادله در سیستم‌های خالص (متان و اتان) بدون حضور نیروهای یونی و نیروهای تجمع بررسی شد. سپس رفتار فازی آب خالص که دارای پیوندهای هیدروژنی است پیش‌بینی شد. پس از فشار بخار آب نمک که هم نیروهای هم‌پیوندی دارد مدل‌سازی شد. در همه این موارد ePC-SAFT دقت مناسبی نشان داد. سپس تعادل ترمودینامیکی آب و دی اکسید کربن مدل‌سازی شد و نتیجه‌های آن با داده‌های آزمایشگاهی مراجع معتبر مقایسه شد. در انتها تعادل ترمودینامیکی سامانه سه جزئی آب-دی اکسید کربن و سدیم کلرید مورد تحلیل قرار گرفت. ضریب‌های اندرکنش آب و دی اکسید کربن در سامانه‌های آب-دی اکسید کربن و آب-دی اکسید کربن-نمک مورد رگرسیون قرار گرفت و نشان داده شد که مقدار این ضریب در دو سامانه تقریباً یکسان است. داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های محاسبه شده با معادله حالت ارایه شده در مقاله نشان می‌دهند که این معادله حالت با دقت مناسبی، تعادل سامانه مورد نظر را مدل کرده است.

لیست نمادهای اختصاری

a	انرژی آزاد هلمهولتز (j)
a_i	فاصله بین دو یون (Å)
E	بار الکترون (1.6022×10^{-19} C)
g	توابع تعریف شده در سامانه
g^{hs}	تابع توزیع شعاعی

l	مابع	elec	الکترولیت
sat	اشباع	hc	زنجیره سخت
		hs	کره سخت
		res	باقی مانده
	تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰	v	بخار

مراجع

- [۱] نجف لو ا.، "مدل‌سازی ترمودینامیکی جذب کربن دی اکسید در محلول آبی متیل دی اتانول آمین"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۲): ۱۸۳ تا ۱۹۴** (۱۳۹۸).
- [2] climate change, "Summary for Policymakers of IPCC Special Report on Global Warming of 1.5°C Approved by Governments", Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva, 2018.
- [3] Adams T.A., Hoseinzade L., Madabhushi P.B., Okeke I.J., "Comparison of CO₂ Capture Approaches for Fossil-Based Power Generation Review and Meta-Study," *Processes*, **5(3):** (2017).
- [4] Solomon S., Qin D., Manning M., Averyt K., Marquis M., "Climate Change 2007-the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC", **4:** Cambridge university press, (2007).
- [5] Rackley S.A., "Carbon Capture and Storage", Elsevier, (2017).
- [6] Bachu S., "Comparison between Methodologies Recommended for Estimation of CO₂ Storage Capacity in Geological Media", *Carbon Sequestration Leadership Forum, Phase III Report*, (2008).
- [7] Wan R., "Advanced Well Completion Engineering", Elsevier, (2011).
- [۸] برزی نژاد ا.، عصاره م.، بررسی تغییرهای رفتار فازی آب سازندی در اثر ترکیب با آب دریا در فرایند سیلاب‌زنی به‌وسیله معادله پی سی سفت الکترولیت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳(۳): ۳۱۷ تا ۳۳۵** (۱۴۰۰).
- [9] Prausnitz J.M., Tavares F.W., "Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations, *AIChE J.*, **50(4):** 739–761 (2004).
- [10] Planche H., Renon H., "Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Nonprimitive Model Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances, *J. Phys. Chem.*, **85(25):** 3924–3929 (1981).
- [11] Clarke M.A., Bishnoi P.R., "Development of a New Equation of State for Mixed Salt and Mixed Solvent Systems, and Application to Vapour–Liquid and Solid (Hydrate)–Vapour–Liquid Equilibrium Calculations, *Fluid Phase Equilib.*, **220(1):** 21–35 (2004).
- [12] Raatschen W., Harvey A.H., Prausnitz J.M., "Equation of State for Solutions of Electrolytes in Mixed Solvents, *Fluid Phase Equilib.*, **38(1–2):** 19–38 (1987).
- [13] Fürst W., Renon H., "Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions using a New Equation of State, *AIChE J.*, **39(2):** 335–343 (1993).

- [14] Myers J.A., Sandler S.I., Wood R.H., [An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41(13)**: 3282–3297 (2002).
- [15] Søreide I., Whitson C.H., [Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with Pure Water and NaCl Brine](#), *Fluid Phase Equilib.*, **77**: 217–240 (1992).
- [16] Valtz A., Chapoy A., Coquelet C., Paricaud P., Richon D., [Vapour–Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide–Water System, Measurement and Modelling from 278.2 to 318.2 K](#), *Fluid Phase Equilib.*, **226**: 333–344 (2004).
- [17] Pappa G.D., Perakis C., Tsimpanogiannis I.N., Voutsas E.C., [Thermodynamic Modeling of the Vapor–Liquid Equilibrium of the CO₂/H₂O Mixture](#), *Fluid Phase Equilib.*, **284(1)**: 56–63 (2009).
- [18] Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J., [Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂+ H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41(17)**: 4393–4398 (2002).
- [19] Ahmadi P., Chapoy A., [CO₂ Solubility in Formation Water under Sequestration Conditions](#), *Fluid Phase Equilib.*, **463**: 80–90 (2018).
- [20] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M., [New Reference Equation of State for Associating Liquids](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29(8)**: 1709–1721 (1990).
- [21] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M., [SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids](#), *Fluid Phase Equilib.*, **52**: 31–38 (1989).
- [22] Gross J., Sadowski G., [Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State based on a Perturbation Theory for Chain Molecules](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40(4)**: 1244–1260 (2001).
- [23] Cameretti L.F., Sadowski G., Mollerup J.M., [Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44(9)**: 3355–3362 (2005).
- [24] Floriano W.B., Nascimento M.A.C., [Dielectric Constant and Density of Water as a Function of Pressure at Constant Temperature](#), *Brazilian J. Phys.*, **34(1)**: 38–41 (2004).
- [25] Gross J., Sadowski G., [Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41(22)**: 5510–5515 (2002).