

شبیه‌سازی کریستالیزاسیون و تشکیل فاز جامد در مخلوط‌های واکس دار نفتی در فرآیند ناپیوسته: اثر تاریخچه حرارتی بر مورفولوژی کریستال‌های واکسس

بهرام دبیر
استاد
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

علیرضا سلیمانی نظر
دانششجوی کارشناسی ارشد
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

چکیده

کریستالیزاسیون و رسوب واکس در هر یک از مراحل تولید، نگهداری و انتقال نفت خام و یا دیگر فرآورده‌های نفتی واکس‌دار معضلات متعددی را برای صنعت نفت به همراه داشته است. رفع حل این مشکلات منوط به شناخت دقیق فرآیند کریستالیزاسیون واکس و عوامل مؤثر در آن می‌باشد. انتخاب مناسب بازدارنده‌های تشکیل رسوب و یا اتخاذ شرایط عملیاتی لازم در جهت کنترل رسوب در خطوط انتقال نفت با بکارگیری شبیه‌سازی پیشگو، نیاز به اطلاعات و پیش‌بینی‌های جامع، از جمله چگونگی تشکیل هسته، رشد و خوشه شدن کریستال‌های واکس دارد. مدلسازی کریستالیزاسیون واکس در جهت پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات جامد واکس تشکیل شده در محلول تاکنون مورد توجه قرار نگرفته است. در این مقاله برای نخستین بار پدیده کریستالیزاسیون واکس با بکارگیری مدل ترمودینامیکی و بیلان جمعیت جهت پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در یک فرآیند ناپیوسته در شرایط تعادل و قبل از آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. تغییرات توزیع اندازه ذرات واکس بر حسب تابعی از زمان و تاریخچه حرارتی در سیستمی شامل نمونه‌ای از یک برش واکس نفتی در حلال تولوئن مورد تحقیق قرار می‌گیرد. علاوه بر ماهیت، ترکیب درصد اجزاء و دمای سیستم، نرخ سرمایش تأثیر شدیدی بر هر یک از مراحل کریستالیزاسیون و مورفولوژی کریستال‌های واکس دارد.

کلمات کلیدی

واکس - کریستالیزاسیون - بیلان جمعیت - خوشه شدن - نرخ سرمایش - مورفولوژی - رسوب

Simulation of Wax Crystallization and Solid Phase Formation from Waxy Mixtures in a Batch Process: Effect of Thermal History on Morphology of Wax Crystals

R. Soleimany Nazar
Asistant Professor
Chemical Engineering, Esfahan University

B. Dabir
Professor
Chemical Engineering, Amir kabir
University of Technology

Abstract

The crystallization and deposition of wax in crude oils and petroleum products cause major difficulties in production, transportation lines and the storage of these fluids. Accurate knowledge of wax crystallization process and the effective parameters on this phenomena are required for minimizing these problems. The proper wax inhibitors selection in crude oil as well as prediction of the optimum operating conditions to control deposition, is necessary for full understanding of the mechanisms of wax formation, in order to control wax deposition in transportation crude oil lines. Nucleation, growth and aggregation of wax crystals are the stages of crystallization process, which should be considered in simulation modeling of this phenomena. Crystallization modelling of wax

received less attention in the past to predict the solid wax particle size distribution.

In this work, for a first time by using population balance, the phenomenon associated with the wax crystallization for prediction of particle size distribution in a batch process has been studied. Wax particles size distribution as a function of time and thermal history has been obtained on a typical waxy mixture consist of an oil wax cut and toluene solvent. It was shown that cooling rate has an extreme effect on each stage of crystallization and also alters the morphology of the crystals.

Keywords

Wax – Crystallization – population balance – Aggregation - Cooling rate - Morphology

مقدمه

روش‌های مستقیم برای کنترل رسوب واکس در شرایط عملیاتی، شامل حذف مکانیکی توسط واکس‌روب‌ها، اعمال حرارت در خطوط لوله و کنترل توسط مواد شیمیایی مانند بازدارنده‌ها از تشکیل رسوب واکس می‌باشند. معمولاً تلفیقی از روش‌های شیمیایی و مکانیکی بکار گرفته می‌شود. از نقطه نظر اقتصادی و عملیاتی تزریق مواد شیمیایی به سیستم به منظور کنترل پدیده رسوب واکس روش مناسبی به نظر می‌رسد. اگرچه در حال حاضر نیز مواد اصلاح‌کننده جهت کاهش رسوب واکس مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی اطلاعات کمی در مورد مکانیزم اثر این مواد بر هر یک از مراحل کریستالیزاسیون از قبیل تشکیل هسته، رشد و خوشه شدن وجود دارد. به منظور پیشرفت تکنولوژی در جهت ارائه مواد بازدارنده جدید اطلاع عمیق از مکانیزم تشکیل رسوب واکس در توده مایع لازم و ضروری به نظر می‌رسد.

درفرآیند کریستالیزاسیون واکس در نفت خام واکس‌دار و یا دیگر محصولات نفتی سه پدیده مهم نقش دارند: تشکیل هسته، رشد و خوشه‌ای شدن ذرات و یا ژل شدن. اصلاح‌کننده‌های گوناگون کریستال واکس، تأثیرات خاص خود را بر هر یک از مراحل مختلف کریستالیزاسیون دارند.

پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در شرایط مختلف عملیاتی در حضور و یا عدم حضور اصلاح‌کننده‌ها کمک مؤثری را در راستای شناخت مکانیزم کریستالیزاسیون واکس در مخلوط‌های نفتی خواهد نمود. بنابراین داده‌های لازم را جهت طراحی خطوط انتقال نفت و همچنین شرایط مورد نیاز برای راه‌اندازی مجدد خط لوله‌ای که در آن نفت ژل شده است فراهم می‌کند. نیل به هدف نهایی بررسی کمی و کیفی کریستالیزاسیون واکس در مخلوط‌های نفتی در گرو شبیه‌سازی این پدیده می‌باشد. تحقیق در این موضوع می‌تواند در پیشگویی مسیر حرکت ذرات واکس در خطوط انتقال نفت، مدلسازی انسداد خلل و فرج مخازن نفتی، بررسی اثر مورفولوژی ذرات واکس در تغییرات ویسکوزیته مخلوط‌های نفتی و همچنین پدیده ژل شدن نفت حائز اهمیت باشد. از نقطه نظر کنترل در عملیات نیز، اثر نوع و غلظت بازدارنده‌های تشکیل رسوب بر هر یک از مراحل کریستالیزاسیون زمینه تحقیقات وسیع و جدیدی می‌باشد که نتایج حاصله از آن به همراه مدلسازی حاضر عملکرد این ترکیبات جدید را بر مورفولوژی ذرات واکس فراهم می‌کند.

علاوه بر قوانین بقای جرم و انرژی، قانون بقای تعداد کریستال‌ها این امکان را فراهم می‌سازد که رفتار یک سیستم کریستالیزاسیون را توصیف نمود. بیان جمعیت بیان ریاضی بقای تعداد ذرات می‌باشد. این بیان شامل سینتیک تشکیل هسته، رشد و همچنین فرآیندهای تولد و مرگ می‌باشد. روش‌های متعددی برای حل معادله بیان جمعیت (PBE) ارائه شده‌اند [۱۵-۱]. بیشتر این راه‌حل‌ها روش‌های عددی می‌باشد که مستقیماً PBE پیوسته را حل می‌نمایند. برخی دیگر از روش‌ها بر پایه گسسته نمودن PBE پیوسته نسبت به اندازه ذرات می‌باشند. در این مقاله کریستالیزاسیون واکس در مخلوط‌های نفتی در یک فرآیند ناپیوسته با بکارگیری تکنیک گسسته نمودن PBE مورد بررسی قرار خواهد گرفت. فرآیند ناپیوسته معمولاً جهت پیش‌بینی و یا تخمین تجربی پارامترهای سینتیکی یک پدیده کریستالیزاسیون بکار گرفته می‌شود.

تاکنون مطالعات گسترده‌ای از زوایای دید مختلف بر روی پدیده تشکیل و رسوب واکس صورت پذیرفته است. علیرغم تمامی این مطالعات مدلی با توانایی پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس در مخلوط‌های نفتی در مقالات دیده نمی‌شود. مدل‌های ترمودینامیکی پیشرفته موجود تنها قادرند نقطه ظهور و محتوای واکس یک مخلوط نفتی را در شرایط تعادل پیش‌بینی نمایند. مدل‌های بیان جمعیت نیز اکثراً در شرایطی به دور از مباحثی همچون تعادلات ترمودینامیکی و تنها برای

مخلوط‌های ساده بکار گرفته شده‌اند. در این مقاله تلفیق مدل ترمودینامیکی و بیلان جمعیت جهت پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس در مخلوط‌های چندجزئی و پیچیده نفتی در شرایط تعادل و قبل از آن مورد توجه قرار گرفته شده است. نفت ترکیبی حافظه‌دار می‌باشد بطوریکه خواص رئولوژی و همچنین مورفولوژی کریستال‌های واکس تشکیل شده در آن شدیداً تابعی از تاریخچه حرارتی اعمال شده بر آن می‌باشد. در این تحقیق نمونه‌ای از محلولی نفتی شامل واکس نفتی در حلال تولوئن در شبیه‌سازی بکار گرفته می‌شود و اثر تاریخچه حرارتی بر مورفولوژی کریستال‌های واکس مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کریستالیزاسیون واکس

کریستالیزاسیون واکس طی سه پدیده پی‌درپی: تشکیل هسته، رشد و تشکیل خوشه واقع می‌شود.

تشکیل هسته

هسته‌سازی یک کریستال از توده محلول زمانی رخ می‌دهد که محلول فوق اشباع شود. فوق اشباعی در شرایطی که مقدار حل‌شونده در محلول بیش از مقدار مورد نیاز جهت تعادل باشد اتفاق می‌افتد. تعادل اشباع دمایی است که در آن دما گرمایش محلول با نرخ بی‌نهایت کوچک سبب انحلال می‌شود. نقطه هسته‌سازی در توده محلول و یا نقطه ابری شدن دمایی است که در آن دما، سرمایش محلول با نرخ بی‌نهایت کوچک فاز جامد تشکیل می‌شود. اختلاف بین این دو دما پهنای منطقه فراپایدار نامیده می‌شود. هسته‌سازی درون منطقه فراپایدار صورت می‌گیرد. هسته‌سازی در نتیجه خوشه شدن مونومرهای حل‌شونده از طریق یک سری واکنش‌های دو مولکولی صورت می‌گیرد. رقابت بین سهم‌های حجم و سطح در انرژی آزاد امکان‌پذیری فرآیند را روشن می‌کند. بعد از اینکه تعداد بهینه‌ای از مونومرها به یکدیگر اضافه شدند خوشه‌ای از مونومرها با اندازه بحرانی تشکیل می‌شود. افزایش بیشتر مونومرها به خوشه باعث کاهش انرژی آزاد آن می‌شود و در نتیجه سبب تشکیل هسته و رشد آن می‌شود. فرآیندهای هسته‌سازی و رشد تا زمانی که فوق‌اشباعی در سیستم وجود دارد ادامه می‌یابد [۱۶].

محلولی شامل پارافین در یک حلال محیطی ایزوتروپیک می‌باشد که همراه با برهم‌کنش مولکولهای پارافین و حلال می‌باشد. پارافین‌های سنگین‌تر توسط هیدروکربن‌های سبک به شکل محلول در می‌آیند. با کاهش دما، برهم‌کنش بین مولکولهای پارافین افزایش می‌یابد. در شرایطی که نیروهای بین مولکولی به نقطه‌ای برسند که مقدار آن بزرگتر از برهم‌کنش بین پارافین و حلال شود، مولکولهای پارافین به یکدیگر ملحق شده و تشکیل یک هسته کریستال را می‌دهند. مطالعات تجربی محدودی بر هسته‌سازی اولیه در برخی محلول‌های نرمال آلکانی و سوخت‌های دیزلی صورت گرفته است. در این مطالعات با بکارگیری فیبر نوری حساس به کدورت، ظهور و یا محو شدن کریستال‌های تشکیل شده در محلول شناسایی شده‌اند. اندازه‌گیری پارامترهایی از قبیل کشش سطحی، اندازه منطقه فراپایدار و اندازه هسته بحرانی (هسته‌ای با ماکزیمم انرژی گیبس) در حضور و یا عدم حضور برخی از بازدارنده‌ها در محلول‌های یاد شده صورت پذیرفته است [۱۷-۱۹].

رشد کریستال

رشد کریستال بر روی مکان‌هایی اتفاق می‌افتد که در آن نقاط انرژی سطحی چسبندگی بین کریستال و پارافین آزاد بزرگترین مقدار را داشته باشد. بنابر این رشد کریستال در سطوح جانبی سریعتر می‌باشد. نرخ این افزایش شدیداً با افزایش فوق‌اشباعی محلول افزایش می‌یابد [۲۰ و ۲۱].

پارافین‌ها به شکل‌های مختلف و با ساختارهای منظم می‌توانند کریستاله شوند. این ساختارها ممکن است متشکل از یک لایه و یا چند لایه مولکولی باشند. در ساختارهای چند لایه زنجیره‌های مولکولی به شکل زیگ‌زاگی بموازات یکدیگر قرار می‌گیرند. بنابراین گروه‌های متیل آخری زنجیره متعلق به صفحات موازی می‌باشند و بر محور اصلی زنجیر عمود بوده و یا آن را قطع می‌نمایند. هر واحد از کریستال‌های پارافین به چهار دسته تقسیم می‌شوند. هگزاگونال، ارتورومبیک، منوکلینیک، و تری‌کلینیک [۲۰].

خوشه شدن

یکی از مهمترین مکانیزم‌های افزایش اندازه ذرات در فرآیندهای رسوبی و یا کریستالیزاسیون واکنشی خوشه شدن ذرات می‌باشد. خوشه شدن ذرات به موازات رشد کریستال انجام می‌شود. در یک محلول با فوق‌اشباعی بالا، هسته‌های اولیه پس از تشکیل به دو طریق امکان رشد دارند. ذرات هم به تنهایی می‌توانند رشد نمایند و یا بر اثر برخورد با یکدیگر می‌توانند به همدیگر بچسبند و ذرات و یا خوشه‌های بزرگ‌تری را بوجود بیاورند. رشد کریستال و خوشه شدن شدیداً به فوق‌اشباعی محلول بستگی دارد. تفکیک خوشه شدن ذرات از رشد کریستال‌ها مشکل می‌باشد. در آنالیز توزیع اندازه ذرات در شرایط استاتیک و یا دینامیک با تلفیقی از هر دو اثر روبرو می‌باشیم. در شرایطی که فوق‌اشباعی در سیستم بالا باشد معمولاً مکانیزم خوشه شدن بر مکانیزم رشد ذرات برتری دارد.

زمانی که نمونه تا دمایی پایین‌تر از دمای کریستالیزاسیون واکس سرد شود افزایش اندازه کریستال خواص رئولوژی محلول را شدیداً تغییر می‌دهد. سرانجام کریستال‌ها به شکل خوشه در می‌آیند. این خوشه‌ها یا رسوب می‌نمایند و یا در درون شبکه‌های محکم گرفتار می‌شوند و منجر به رسیدن محلول به نقطه ریزش خود می‌شود.

بیان جمعیت

بیان جمعیت معمولاً به شکل معادلات غیرخطی انتگرال - دیفرانسیل پاره‌ای در دو و یا چند بعد می‌باشد. شکل عمومی معادله بیان جمعیت بصورت زیر می‌باشد:

$$\frac{d}{dt}n(z,t;v) = [\text{Accumulation}] = [\text{Inflow}] - [\text{Outflow}] + [\text{Birth}] - [\text{Death}] \quad (1)$$

این رابطه متغیر وابسته $n(z,t;v)dv$ عبارت از غلظت عددی ذراتی که دارای حجمی مابین v و $v+dv$ در موقعیت مکانی z و زمان t می‌باشد. جملات ورودی و خروجی اضافه شدن (و یا حذف) ذرات را به (از) سیستم نشان می‌دهند. جمله تولد بیانگر افزایش تعداد ذرات در اثر تشکیل هسته، رشد، انحلال، خوشه شدن، و یا شکسته شدن می‌باشد. بطور مشابه جمله مرگ نیز کاهش تعداد ذرات را بر اثر رشد، انحلال، خوشه شدن، و یا شکسته شدن نشان می‌دهد [۲۲]. بنابراین:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n(z,t;v) = & \left[\frac{d}{dt}n(z,t;v) \right]_{\text{Nucleation}} + \left[\frac{d}{dt}n(z,t;v) \right]_{\text{Growth}} + \left[\frac{d}{dt}n(z,t;v) \right]_{\text{Dissolution}} \\ & + \left[\frac{d}{dt}n(z,t;v) \right]_{\text{Agglomeration}} + \left[\frac{d}{dt}n(z,t;v) \right]_{\text{Breakage}} \end{aligned} \quad (2)$$

در این معادله تغییرات $n(z,t;v)dv$ به صورت مجموعی از مکانیزم‌های مختلف تغییر شکل ذرات بیان شده است. در مدلسازی از روش گسسته نمودن PBE استفاده شده است. در واقع بجای متغیر پیوسته $n(z,t;v)$ از متغیر منقطع N_i که به معنی تعداد ذرات در محدوده اندازه i استفاده می‌شود.

شکل گسسته معادله تشکیل هسته

نرخ تشکیل هسته، B_0 ، عبارت است از نرخ ظهور ذراتی با اندازه صفر بنابراین بیان ریاضی آن به شکل زیر می‌باشد که در آن $\delta(L)$ تابع دلتا دیراک می‌باشد.

$$B = B_0 \delta(L) \quad (3)$$

در صورتی که دامنه اندازه ذرات به تعداد کافی محدوده‌های ذرات گسسته شود در این صورت این امکان وجود دارد که تشکیل هسته را به اندازه کوچکترین محدوده اختصاص داد. بنابراین شکل گسسته معادله تشکیل هسته بقرار زیر خواهد شد [۸]:

$$\frac{dN_i}{dt} = B_0 \quad (۴)$$

شکل گسسته معادله رشد ذرات

یکی از معادلات گسسته شده جهت توصیف رشد ذرات در یک پدیده کریستالیزاسیون بصورت رابطه زیر پیشنهاد شده است [۸]:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{2G}{(1+r_i)S_i} \left(\frac{r_i}{r_i^2-1} N_{i-1} + N_i - \frac{r_i}{r_i^2-1} N_{i+1} \right) \quad (۵)$$

این رابطه مقادیر مومنت صفر تا دو را ارضاء می‌کند. G بیانگر نرخ رشد ذرات می‌باشد. r_i نشانگر نسبت حد بالا به حد پایین اندازه ذرات در یک محدوده از اندازه ذرات می‌باشد:

$$r_i = \frac{S_{i+1}}{S_i} \quad (۶)$$

شکل گسسته معادله خوشه شدن ذرات

معادله خوشه شدن ذرات بر پایه حجم ذرات در یک سیستم ناپیوسته بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v a(v-\varepsilon, \varepsilon) n(v-\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon - n(v) \int_0^\infty a(v, \varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (۷)$$

$a(v, \varepsilon)$ کرنل ترکیب دو ذره با حجم‌های v و ε در فرآیند خوشه‌ای شدن می‌باشد. این رابطه بیان می‌کند که نرخ تغییر تعداد ذرات بین حجم‌های v و $v + dv$ یعنی $n(v)dv$ برابر با نتیجه نهایی تشکیل ذره به توسط مکانیزم تلفیق دو ذره با حجم ترکیبی بدست آمده v و همچنین از بین رفتن ذراتی با حجم v بر اثر تلفیق آنها با ذرات دیگری با هر اندازه می‌باشد. به سه نوع کرنل $a_0(v+\varepsilon)$ ، $a_0 v \varepsilon$ و اغلب در مقالات برخورد می‌شود. این کرنل‌ها بترتیب کرنل ثابت، کرنل خطی و کرنل حاصل ضرب نامیده می‌شوند.

مشخصه اصلی شکل گسسته معادله (۷) می‌بایست در این باشد که بقای حجم کل ذرات در بدست آوردن آنها مد نظر قرار گرفته باشد. بعبارت دیگر مشتق مومنت اول توزیع اندازه ذرات نسبت به زمان برابر صفر باشد. معادلاتی برای حالت‌هایی با نسبت‌های هندسی مختلف اندازه محدوده‌ها علاوه بر اندازه متساوی محدوده‌ها ارائه شده‌اند. اینگونه معادلات بیان حجم کل ذرات را ارضاء نموده و همچنین با هر نسبت هندسی از اندازه محدوده‌های ذرات قابل استفاده می‌باشند. در این تحقیق یکی از برجسته‌ترین روش‌های گسسته نمودن معادله خوشه شدن مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱۵].

مجموعه‌ای از معادلات به شکل گسسته با نسبت هندسی اندازه محدوده‌ها ($r = v_{i+1}/v_i$) در محدوده‌های $2 \leq r < 1/618$ ، $1/618 \leq r < 1/4656$ ، $1/4656 \leq r < 1/414$ و غیره بدست آورده شده‌اند. برای محدوده‌های متساوی تنها یک معادله برای هر محدوده معرفی شده‌اند. این معادلات در ضمیمه آورده شده است.

محاسبه نرخ هسته‌سازی

هسته‌سازی معمولاً به دو دسته مجزا از یکدیگر طبقه بندی می‌شوند: ۱- هسته‌سازی اولیه ۲- هسته‌سازی ثانویه [۲۳]. هسته‌سازی اولیه را معمولاً به شکل کلاسیک هسته‌سازی یکنواخت بیان می‌کنند. هسته‌سازی اولیه در شرایطی که فوق‌اشباعی بهیستم در سطوح بالایی باشد رخ می‌دهد. بنابراین در فرآیندهایی که تشکیل فاز جامد بصورت یک واکنش سریع اتفاق می‌افتد مکانیزم غالبی می‌باشد [۲۴].

در عمل محلول ممکن است شامل ناخالصی و یا ذرات خارجی باشد که بدین ترتیب نرخ هسته‌سازی غیریکنواخت را افزایش دهند. با این حال شکل معادله هسته‌سازی یکنواخت اغلب بصورت تجربی به کار گرفته می‌شود. مجموع نرخ‌های هسته‌سازی اولیه و ثانویه به عنوان نرخ هسته‌سازی فرآیند کریستالیزاسیون معرفی می‌شود. در این تحقیق فرض شده است که هسته‌سازی ثانویه در مقایسه با هسته‌سازی اولیه ناچیز باشد. و محلولی که در آن هسته‌سازی رخ می‌دهد عاری از هرگونه ناخالصی می‌باشد بنابراین هسته‌سازی اولیه نیز یکنواخت می‌باشد.

در فرآیند هسته‌سازی یکنواخت، نرخ مؤثر هسته‌سازی [۲۵] برای تشکیل کریستال‌های واکس در نتیجه تغییر فاز جزء نرمال پارافین از توده مایع به فاز کریستال بصورت زیر بیان می‌شود:

$$J = A \exp\left(-\frac{f \pi \sigma^3 v_m^2}{k_B^3 T^3 (\ln S_x)^2}\right) \quad (8)$$

k_B ثابت بولتزمن، f ضریب شکلی کریستال، σ کشش سطحی بین کریستال و محلول نفتی، v_m حجم مولی و S_x فوق‌اشباعی می‌باشد. ضریب شکلی کریستال برای هسته‌های کروی شکل برابر 3 / 16 می‌باشد و فرض شده است برای هسته‌های اولیه واکس این فرض صادق باشد. فوق‌اشباعی محلول به قرار زیر تعریف می‌شود:

$$S_x = \frac{C}{C^e} \quad (9)$$

C غلظت مولی واکس محلول در دمای سیستم و C^e غلظت مولی واکس در شرایط تعادل (دمای کریستالیزاسیون) می‌باشد.

محاسبه نرخ رشد

رشد کریستالی ترکیبی از دو مکانیزم می‌باشد [۲۶]:

۱- انتقال جرم مولکول حل شونده به طرف سطح کریستال

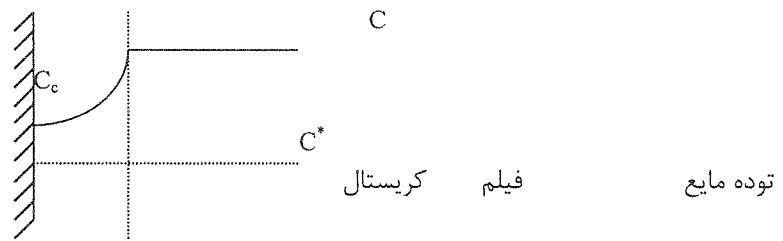
۲- الحاق مولکول حل شونده به سطح کریستال و رشد کریستال.

نرخ رشد کریستال، F_i ، به صورت $F_i = k_c(C - C^*)$ بیان می‌شود. k_c و z پارامترهای سینتیکی رشد کریستال می‌باشند. C^* غلظت اشباع مولکول حل شونده و C_c غلظت مولکول‌های حل شونده در سطح مابین کریستال و محلول می‌باشد (شکل ۱۰).

در شرایطی که نفوذ کنترل‌کننده رشد باشد $z = 1$ در صورت وجود جابجاشدگی‌ها پیچی در کریستال این مقدار برابر ۲ و چنانچه با رشدی چند هسته‌ای روبرو باشیم $z > 2$ می‌باشد [۲۴].

نرخ انتقال جرم مولکول‌های حل شونده در لایه فیلمی، F_i ، را می‌توان به شکل $F_i = k_d(C - C_c)$ نوشت. C غلظت حل شونده در توده محلول و k_d ضریب انتقال جرم می‌باشد. این ضریب تابعی از هیدرودینامیک سیستم و ابعاد کریستال می‌باشد که با استفاده از رابطه Levins و Glastonbury [۲۷] قابل محاسبه می‌باشد:

$$Sh = \frac{k_d L}{D} = 2.0 + 0.47 \left(\frac{L^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \right)^{0.62} \left(\frac{D_s}{T} \right)^{0.17} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.36} \quad (10)$$



شکل (۱) مدل فیلمی رشد کریستال.

D_s قطر همزن، T_i قطر دهانه ظرف، ν_k ویسکوزیته سینماتیک، ε انرژی مصرفی همزن بر واحد حجم، L اندازه کریستال و D ضریب نفوذ مولکول‌های حل شونده می‌باشد. نرخ برشی ناآرام سیال در ظرف اختلاط با استفاده از گرادیان متوسط سرعت، γ ، به صورت زیر بیان می‌شود [۲۸]:

$$\gamma = \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (11)$$

در شرایط پایا: $F = F_i = F_r$. نرخ رشد بر حسب تابعی از F می‌تواند بیان شود چراکه جرم منتقل شده سبب افزایش جرم کریستال می‌شود:

$$\frac{d(\rho_s \phi_v L^3)}{dt} = \phi_s L^2 M_s F \quad \text{i.e.} \quad G = \frac{\phi_s M_s}{3 \rho_s \phi_v} F$$

ضریب مؤثر η_r به صورت رابطه زیر معرفی می‌شود: [۲۹]:

η_r (نرخ رشد در صورتی که سطح کریستال در مجاورت / (نرخ کلی رشد اندازه گیری شده) = شرایط توده مایع قرار گرفته باشد)

$$\eta_r = \frac{F}{k_c (C - C^*)^j} \quad (12)$$

بنابراین نرخ رشد از رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{\phi_s M_s k_c}{3 \rho_s \phi_v} \eta_r (C - C^*)^j \quad (13)$$

مقدار η_r از حل رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\left[\frac{k_c}{k_d} (C - C^*)^{i-1} \right] \eta_r + \eta_r^{1/j} - 1 = 0 \quad (14)$$

ویسکوزیته محلول و وابستگی آن به دما را می‌توان با معادله Guzman-Andrade که بطور وسیع بکار گرفته می‌شود بیان نمود:

$$\mu = A_1 \exp\left(\frac{B_1}{T}\right) \quad (15)$$

در روش‌های تجربی با استفاده از نتایج بدست آمده از دستگاه شمارش ذرات (Coulter Counter) و بکارگیری شکل‌های مومنت معادله بیلان جمعیت، مقادیر متوسط نرخ‌های هسته‌سازی، رشد و خوشه شدن در فرآیند کریستالیزاسیون تخمین زده می‌شود. پارامترها موجود در مدل‌های هریک از این نرخ‌ها که ممکن است غیرخطی نیز باشند با روش حداقل کردن خطاها تنظیم می‌شوند. از آنجائیکه این نرخ‌ها به شکل متوسط اندازه‌گیری می‌شوند بنابراین در محاسبه نرخ رشد ذرات از مقدار متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات استفاده شده است و نرخ رشد تمامی ذرات یکسان فرض شده است.

محاسبه نرخ خوشه شدن

در این مدل‌سازی کرنل خطی با ضریبی متناسب با توان درجه اول فوق‌اشباعی سیستم برای محاسبه نرخ خوشه شدن به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:

$$a_{i,j} = a_0 (\bar{v}_i + \bar{v}_j) (C - C^*) \quad (16)$$

بیلان جرم

غلظت ذرات جامد بر واحد حجم محلول از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C_s(t) = \frac{\rho}{M_s} \phi_v \sum_{i=1}^{i=N} S_i^3 N_i(t) \quad (17)$$

جرم واکس موجود در محلول عبارت است از تفاوت جرم اولیه از جرم واکسی که بصورت جامد در محلول ظاهر شده است:

$$C = C_0 - \frac{C_s}{1 - \frac{M_s}{\rho_s} C_s} \quad (18)$$

مدل ترمودینامیکی

واکس مخلوطی از هیدروکربن‌های سنگین می‌باشد که در دما و فشار مشخص، مقادیر فازهای در حال تعادل و ترکیب درصد اجزاء در هر فاز با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی قابل محاسبه می‌باشد. غلظت اشباع عبارت از حداکثر مقدار مول از یک برش واکسی با ترکیب درصد مشخص، که در دما و فشار سیستم می‌تواند بصورت محلول وجود داشته باشد. به بیان دیگر مقدار فاز جامد صفر باشد. محاسبات بدست آوردن مقدار غلظت اشباع از نوع تکرار می‌باشد. در هر تکرار با تغییر مقدار غلظت واکس موجود در خوراک، مقادیر فازهای در حال تعادل طی محاسباتی با شرح ذیل پیش‌بینی می‌شوند. محاسبات تا زمانی

ادامه می‌یابد که در شرایط سیستم، با تغییر ناچیزی در غلظت واکس موجود در خوراک، فاز جامد به مقدار بسیار کم ظاهر شود. در آنصورت غلظت نهایی واکس بعنوان غلظت اشباع در نظر گرفته می‌شود. محاسبات تعادلی تعیین مقادیر هر یک از فازها نیز دارای مراحل تکرار تا برقراری شرط همگرایی می‌باشد.

در این بررسی از مدل ترمودینامیکی که توسط Won پیشنهاد شد در محاسبه تعادل فازی استفاده می‌شود. و دو فاز جامد و مایع بعنوان فازهای در حال تعادل در نظر گرفته می‌شوند. در این مدل ضرایب اکتیویته اجزاء با بکارگیری تئوری اصلاح‌شده محلول معمولی محاسبه می‌شود. نشان داده شده است که در دمای T ثوابت تعادل جامد / مایع بصورت زیر بیان می‌شود—

[۳۱]:

$$K_i = \frac{s_i}{x_i} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_f^f} \right] + \frac{V_i}{RT} \left\{ [\bar{\delta} - \delta_i]_l^2 - [\bar{\delta} - \delta_i]_s^2 \right\} \right] \quad (19)$$

که در آن ΔH^f گرمای نهان ذوب، T^f نقطه ذوب، R ثابت گازها و V_i حجم مولی جزء i می‌باشد. پارامتر حلالیت در فاز مایع، δ^l و در فاز جامد، δ^s بر اساس دانسیته انرژی چسبندگی به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$\delta_i^l = \left[\frac{\Delta H^v - RT}{V} \right]_{il}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

و

$$\delta_i^s = \left[\frac{\Delta H^v + \Delta H^f - RT}{V} \right]_{is}^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

ΔH^v گرمای نهان تبخیر و $\bar{\delta}$ متوسط پارامتر حلالیت می‌باشد که بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\bar{\delta} = \sum_{i=1}^n \Phi_i \delta_i \quad (22)$$

و در آن Φ_i کسر حجمی جزء i با بیان زیر می‌باشد:

$$\Phi_i^l = \frac{x_i V_i}{\sum_{i=1}^n x_i V_i} \quad (23)$$

و

$$\Phi_i^s = \frac{s_i V_i}{\sum_{i=1}^n s_i V_i} \quad (24)$$

x_i و s_i بترتیب کسرهای مولی جزء i در فازهای مایع و جامد می‌باشد. روابط تجربی برای تخمین دمای ذوب، گرمای نهان

ذوب، حجم مولی و گرمای نهان تبخیر در مراجع دیگر اشاره شده است [۳۱ و ۳۲]. جزئیات بیشتر در خصوص مراحل محاسبات فازی را می‌توان در مرجع [۳۳] دید.

تحت فرآیند کریستالیزاسیون سریع شرایط غیرتعادلی حاکم می‌باشد. و با افزایش نرخ سرمایش فاصله بیشتری تا شرایط تعادلی ایجاد می‌شود. اثر شرایط غیرتعادلی در مدلسازی را بصورت مدل‌های خطی در تغییرات دماهای اشباع و اب‌ری شدن مخلوط واکس‌دار برحسب نرخ سرمایش مورد توجه قرار می‌دهیم. نتایج تجربی تغییرات دماهای اشباع و اب‌ری شدن برحسب نرخ سرمایش برای مخلوطی واکس‌دار شامل ۵٪ نرمال آلکانهایی با محدوده‌ای از طول زنجیر مابین $C_{22} - C_{36}$ در ۹۰٪ دکان و ۵٪ تولوئن گویای همین مطلب می‌باشند [۱۶]. با افزایش نرخ سرمایش طول منطقه فراپایدار افزایش داشته است. به این معنی که دمای اشباع افزایش و دمای کریستالیزاسیون کاهش یافته است. روند این تغییرات بصورت خطی می‌باشد. بنابراین مدل‌هایی خطی برای این تغییرات بصورت زیر پیشنهاد می‌شود:

$$T_b^{sat} = T^{sat} + c_1 \cdot b \quad (25)$$

$$T_b^c = T^c - c_2 \cdot b \quad (26)$$

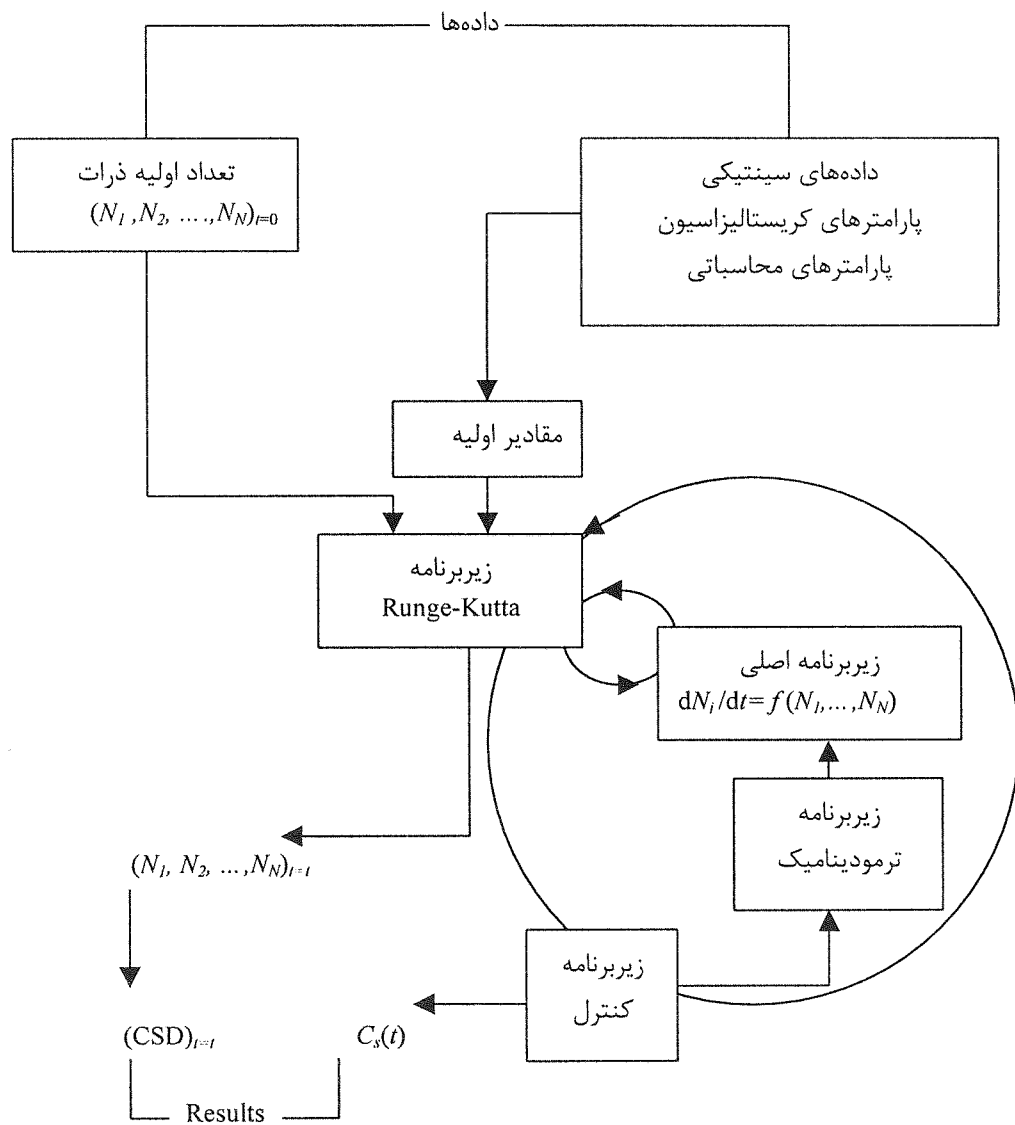
در این روابط T^{sat} و T^c بترتیب دماهای اشباع و کریستالیزاسیون محلول در شرایط تعادل (با نرخ سرمایش بی‌نهایت کوچک) است و پارامترهای فوق با اندیس b مقادیر همان دماها در شرایط سرمایش محلول، با نرخ سرمایش برابر با b می‌باشد. ثوابت c_1 و c_2 برای هر مخلوط می‌بایست بصورت تجربی اندازه‌گیری شود. فرض بر این است که این دو رابطه در هر محدوده دمایی مورد مطالعه صادق باشد به عبارت دیگر اگر مخلوط‌هایی اشباع از مخلوط مورد مطالعه در دماهای مختلف سیستم با نرخ‌های سرمایش متفاوت سرد شود شیب‌های خطوط فوق برای این مخلوط‌های فرضی معادل با شیب‌های این خطوط در مخلوط حاضر است. بنابراین غلظت اشباع و یا فوق‌اشباعی در هر دمای مورد نظر سیستم، در شرایطی با مقادیر تصحیح شده دماهای اشباع و کریستالیزاسیون که با جایگزینی دمای سیستم بجای T^{sat} و T^c در دو رابطه اخیر بدست می‌آید محاسبه می‌شود. یعنی مجوز بکارگیری مدل تعادلی ترمودینامیکی در شرایط غیرتعادلی سرمایش سریع، بکارگیری دمای تصحیح‌شده در محاسبات می‌باشد.

مراحل محاسباتی

سیستم معادلات دیفرانسیل با استفاده از روش Runge-Kutta درجه چهار حل شده‌اند. شرایط اولیه تعداد ذرات، N_i ، و زیربرنامه (زیربرنامه اصلی) محاسبه مقادیر dN_i / dt برحسب $(N_1, N_2 \dots N_N)$ موارد موردنیاز حل معادلات می‌باشند. ساختار این برنامه در شکل ۲ آمده است. زیربرنامه کنترل جهت محاسبه مقادیر غلظت اشباع واکس در زمان $t - \Delta t$ برای استفاده در زمان t بنا شده است.

مطالعه کریستالیزاسیون نمونه‌ای مخلوط نفتی

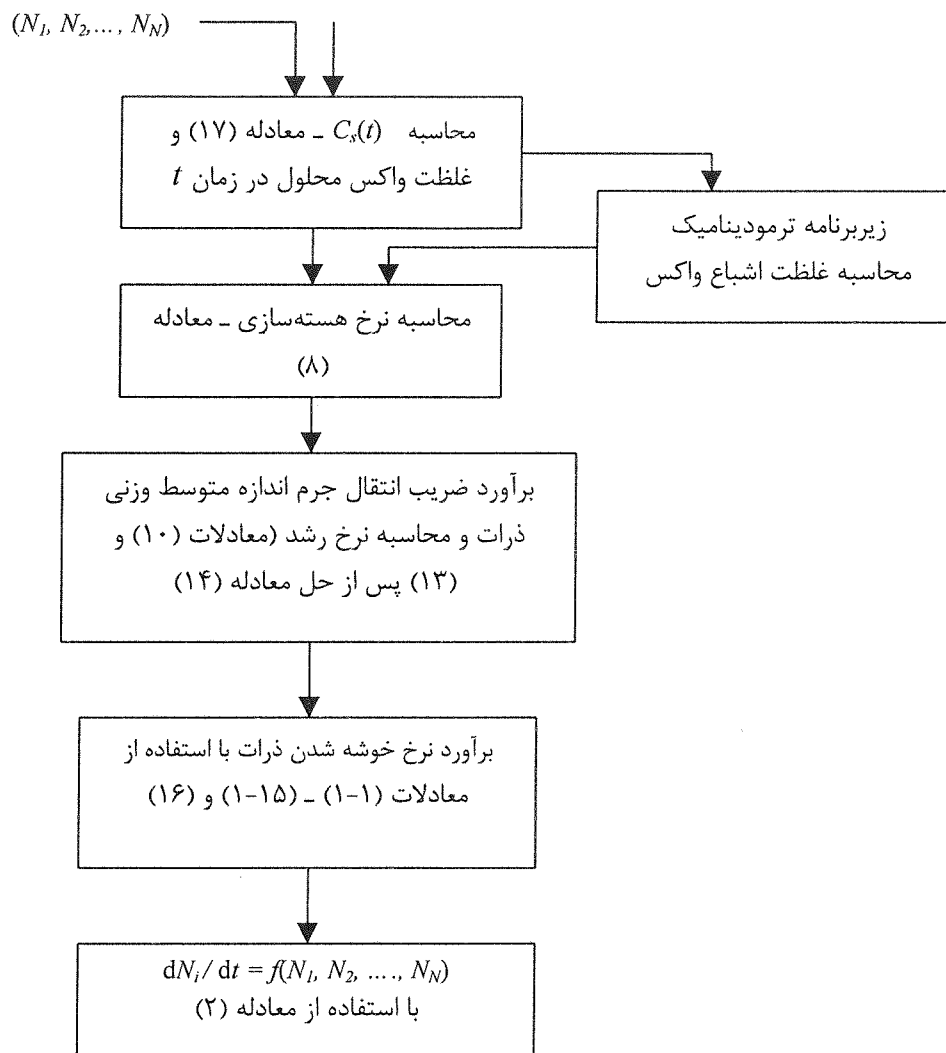
محلولی شامل دو درصد وزنی از واکس نفتی در حلال تولوئن در تاریخچه‌های متفاوت حرارتی یعنی دماها و نرخ‌های سرمایش مختلف در شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته شده است. توزیع وزن مولکولی واکس یادشده در جدول ۱ آمده است. کریستالیزر، از نوع ناپیوسته در نظر گرفته شده است. مقادیر پارامترهای مورد استفاده شده در شبیه‌سازی در جدول ۲ لیست شده‌اند.



شکل (۲) ساختار برنامه کریستالیزاسیون واکس.

بحث و تفسیر نتایج

همانطور که قبلاً اشاره شد تاریخچه حرارتی تأثیر مستقیمی بر توزیع اندازه کریستال‌های واکس تشکیل شده دارد. شکل ۴ توزیع وزنی اندازه‌های ذرات واکس تشکیل شده در دمای 305 K که از دمای 310 K با نرخ‌های مختلف 0.2 ، 0.5 و 1 درجه بر دقیقه خنک شده‌اند. این توزیع‌ها گوسی شکل می‌باشند. مدلسازی ترمودینامیکی نشان می‌دهد که در دمای 310 K محلول عاری از کریستال‌های واکس می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که مقدار ماکزیمم توزیع اندازه ذرات با کاهش نرخ سرمایش به طرف ذرات با اندازه‌های بزرگتر جابجا می‌شود. بنابراین روند تغییرات توزیع اندازه ذرات گویای این نکته می‌باشد که با افزایش نرخ سرمایش، دانه‌بندی ذرات در کلاس ذرات با اندازه‌های کوچکتر قرار می‌گیرد. همچنین دامنه اندازه ذرات در نرخ‌های سرمایش پائین در مقایسه با مقادیر بالاتر وسیعتر می‌باشد بطوریکه دنباله منحنی‌های توزیع در نرخ‌های سرمایش پائین‌تر کشیده‌تر می‌باشند. کشیده‌گی توزیع‌ها بر اثر فرآیند رشد و خوسه شدن ذرات تشکیل می‌شود.



شکل (۳) ساختار زیربرنامه اصلی.

شکل ۵ تغییرات تعداد اندازه کریستال‌های واکس در دمای K ۳۰۵ و نرخ‌های سرمایه‌های مختلف نشان می‌دهد. این تغییرات نشان می‌دهد که در نرخ‌های سرمایه پائین تعداد ذرات کوچکتر کاهش می‌یابد و هر مقدار نرخ‌های سرمایه افزایش می‌یابد تعداد ذرات کوچکتر افزایش می‌یابد. با کاهش نرخ سرمایه تعداد ذرات درشت‌تر افزایش می‌یابد. افزایش تعداد ذرات کوچکتر در نرخ‌های سرمایه بالا به دلیل افزایش میزان فوق‌اشباعی سیستم در مقایسه با نرخ‌های سرمایه پائین‌تر می‌باشد. افزایش فوق‌اشباعی سبب افزایش مقدار هسته‌سازی و به تبع آن افزایش دانسیته عددی و یا تعداد ذرات در واحد حجم محلول می‌شود. شکل ۶ اثر زمان بر تغییرات توزیع اندازه ذرات را در دمای K ۳۰۰ و نرخ سرمایه ۰/۲ درجه بر دقیقه نشان می‌دهد. با افزایش زمان توزیع اندازه ذرات به طرف ذرات با اندازه بزرگتر جابجا می‌شود. تغییر اندازه ذرات بر اثر رشد و خوشه شدن آنها می‌باشد. در زمان‌های طولانی توزیع اندازه ذرات تغییراتی نخواهد داشت و به مقدار ثابتی میل می‌نماید.

نحوه تغییرات متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات در دماهای مختلف و تاریخچه‌های حرارتی متفاوت در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. با کاهش دما متوسط وزنی اندازه ذرات افزایش می‌یابد. همچنین چنانچه مقدار نرخ سرمایه کاهش یابد مقدار این کمیت نیز افزایش می‌یابد. با کاهش دما محلول فوق‌اشباع‌تر می‌شود و در نتیجه سرعت رشد و خوشه شدن که تابع مستقیمی از فوق‌اشباعی در نظر گرفته شده‌اند افزایش می‌یابد و بنابراین متوسط اندازه ذرات افزایش می‌یابد. افزایش متوسط اندازه ذرات سیستم با گذشت زمان به مقدار ثابتی می‌رسد. تغییرات متوسط اندازه کریستال‌های واکس در دمای K ۳۰۵ و نرخ‌های متفاوت در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. نتایج حاکی از آن می‌باشند که در نرخ‌های سرمایه پائین، متوسط اندازه ذرات در زمان‌های کوتاه‌تری به مقدار ثابت خود میل می‌کند. علت این امر در این است که مقادیر فوق‌اشباعی سیستم در نرخ‌های سرمایه بالا در

زمان‌های طولانی‌تری به مقدار یک میل می‌کند و محلول اشباع می‌شود. با افزایش بیشتر زمان روند تغییرات متوسط اندازه ذرات بر حسب نرخ‌های سرمایش برعکس می‌شود. به دلیل اینکه در یک دمای مشخص، تعداد ذرات کوچک در نرخ‌های سرمایش بالا بیشتر از نرخ‌های سرمایش پائین‌تر می‌باشد و همچنین درجه بالاتر فوق‌اشباعی سیستم در نرخ‌های سرمایش بالا پدیده خوشه شدن کریستال و هسته‌سازی و رشد در زمان‌های طولانی‌تر همچنان ادامه دارد. بنابراین متوسط اندازه کریستال‌های واکس در نرخ‌های سرمایش بالا در زمان‌های بسیار طولانی به مقادیر ثابت و بیشتری نسبت به نرخ‌های سرمایش پائین میل می‌کند.

پارامتر اساسی در فرآیند کریستالیزاسیون، درجه فوق‌اشباعی موجود در سیستم می‌باشد. شکل ۹ تغییرات فوق‌اشباعی سیستم را در تاریخچه‌های حرارتی متفاوت بیان می‌کند. منحنی‌ها سهمی شکل و دارای یک نقطه ماکزیمم می‌باشند به بیان دیگر در هر نرخ سرمایش مشخص، با کاهش دما فوق‌اشباعی سیستم، ابتدا افزایش یافته و پس از آن روندی نزولی دارد. هر قدر نرخ سرمایش بالاتر باشد نقطه ماکزیمم منحنی فوق‌اشباعی در دماهای پائین‌تر ظاهر می‌شود. وجود نقطه ماکزیمم در منحنی‌ها به دلیل کاهش ناگهانی در محتوای واکس موجود در محلول می‌باشد. این در حالی است که آهنگ تغییرات میزان رسوب در نقاط پائین‌تر از نقطه ماکزیمم فوق‌اشباعی تدریجی می‌باشد و بنابراین محتوای واکس موجود در محلول تغییرات شدیدی ندارد. در هر دمای مشخص، فوق‌اشباعی در نرخ سرمایش بالاتر، بیشتر می‌باشد. و در واقع این مفهوم، کلید تأثیر تاریخچه حرارتی بر توزیع اندازه ذرات کریستال‌های واکس می‌باشد. افزایش درجه فوق‌اشباعی در افزایش سرعت هر یک از مراحل هسته‌سازی، رشد و خوشه شدن کریستال‌ها نقش دارد. نتیجه‌گیری دیگری که می‌توان از این شکل داشت این است که هر میزان محلول با نرخ سریع‌تری سرد شود فوق‌اشباعی سیستم تا دماهای پائین‌تری ادامه خواهد داشت.

تعداد و اندازه کریستال‌های واکس متأثر از نرخ سرمایش می‌باشد. نرخ سرمایش پائین سبب ظهور کریستال‌های درشت می‌شود و همچنین بین ذرات خوشه‌های بیشتری تشکیل می‌شود. به عبارت دیگر اندازه کریستال‌های واکس با کاهش نرخ سرمایش افزایش می‌یابد. مشاهدات تجربی به شکل کیفی بر روی دو نمونه از نفت‌های خام واکس‌دار صورت پذیرفته و اثر نرخ سرمایش بر ساختار کریستال‌های واکس رسوب شده مورد مطالعه قرار گرفته است. این نتایج تصاویری میکروسکوپی از کریستال‌های واکس تشکیل شده در تاریخچه‌های حرارتی متفاوت می‌باشند [۳۴]. نتایج حاصل از مدل حاضر، بخوبی می‌تواند بیانگر مقادیر کمی تصاویر کیفی یاد شده باشند و روند تغییرات توزیع اندازه ذرات ناشی از تاریخچه حرارتی را تأیید نمایند.

تغییرات مقادیر فوق‌اشباعی سیستم بر حسب زمان در نرخ‌های سرمایش متفاوت و دمای ۳۰۵ K در شکل ۱۰ آمده است. این تغییرات نشان می‌دهند که در هر زمان و دمای مشخص مقدار فوق‌اشباعی سیستم با افزایش نرخ سرمایش افزایش می‌یابد. در نرخ‌های سرمایش پائین فوق‌اشباعی سیستم در زمان کوتاه‌تر به مقدار یک میل می‌کند، بنابراین سرعت کاهش فوق‌اشباعی سیستم در نرخ‌های سرمایش پائین بیشتر از نرخ‌های سرمایش بالا است.

اثر نرخ سرمایش بر غلظت فاز جامد رسوب شده در دماهای مختلف در شکل ۱۱ آورده شده است. با کاهش دما غلظت فاز جامد رسوب شده در مخلوط افزایش می‌یابد و در زمان‌های کوتاه این مقادیر تابعی از نرخ سرمایش اعمال شده بر سیستم می‌باشد. با کاهش نرخ سرمایش غلظت فاز جامد رسوب شده افزایش چشمگیری می‌نماید. همچنین از شکل ۱۱ می‌توان نتیجه گرفت که نقطه ظهور فاز جامد با افزایش نرخ سرمایش کاهش می‌یابد.

شکل ۱۲ چگونگی تغییرات میزان غلظت فاز جامد رسوب شده را بر حسب زمان در دمای ۲۹۵ K نشان می‌دهد. این تغییرات بیان‌کننده یک شرایط حدی تعادلی در سیستم می‌باشد. بعبارت دیگر در یک دمای مشخص در زمان‌های طولانی مقدار رسوب فاز جامد به یک مقدار ثابتی میل می‌کند. این مقدار ثابت مستقل از تاریخچه حرارتی اعمال شده بر سیستم می‌باشد و تنها به شرایط دمایی سیستم وابسته است. هر مقدار سرعت کاهش دمای سیستم کندتر شود در زمان کوتاه‌تری به مقدار تعادلی سیستم نزدیک می‌شویم. شرایط حدی، وقوع شرایط اشباع در سیستم می‌باشد.

مقادیر پارامترهای موجود در هر یک از مدل‌های نرخ‌های تشکیل و رشد ذرات، متأثر از تغییرات ویسکوزیته محلول می‌باشد. در دیدگاه مدل‌سازی با روش بیلان جمعیت، پارامترهای فوق بصورت متداول با بکارگیری تکنیک‌های تجربی اندازه‌گیری و شمارش ذرات تخمین و مکمل مدل‌سازی می‌شوند. تغییرات مشخصه‌های ویسکومتری محلول‌های واکس‌دار و نفت‌های خام بر اثر تاریخچه‌های حرارتی اعمال شده و نتایج پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در این مدل روندهای مشابهی را

نشان می‌دهند [۳۷-۳۵]. خواص ویسکومتری در این محلول‌ها ارتباط نزدیکی با توزیع اندازه ذرات در آن دارند و تغییرات مقادیر این خواص قابل توجیه و تفسیر با مراحل مختلف مدل کریستالیزاسیون می‌باشند. با انجام مطالعات گسترده بر روی خواص رئولوژیکی اینگونه ترکیبات و مدل‌سازی آن، می‌توان ارتباط مناسب و منطقی بین مقادیر این خواص و پارامترهای سینتیکی در مدل‌های پیش‌بینی اندازه ذرات برقرار نمود.

نتیجه‌گیری

تلفیق مدل ترمودینامیکی و بیلان جمعیت برای نخستین بار در این تحقیق برای پیش‌بینی فرآیند کریستالیزاسیون غیر تعادلی واکس ارائه شد. بیلان جمعیت برای پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس تشکیل شده در کریستالیزاسیون واکس در فرآیندی ناپیوسته برای مخلوط‌های واکس‌دار نفتی بکار گرفته شد. اثر تاریخچه حرارتی بر توزیع اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. سه مرحله پی‌درپی هسته‌سازی، رشد و خوشه‌شدن کریستال‌ها در شبیه‌سازی در نظر گرفته شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که تعداد و اندازه کریستال‌های واکس شدیداً متأثر از دمای سیستم و نرخ سرمایش اعمال شده است. با افزایش نرخ سرمایش دمای اشباع محلول مورد نظر افزایش و دمای ظهور واکس کاهش می‌یابد. نرخ سرمایش پائین سبب ظهور کریستال‌های درشت می‌شود و همچنین بین کریستال‌ها خوشه‌های بیشتری تشکیل می‌شود. همچنین غلظت فاز جامد واکس تشکیل شده در زمان‌های طولانی مستقل از تاریخچه حرارتی می‌باشد و تنها وابسته به دمای سیستم می‌باشد.

ضمیمه ۱: معادلات گسسته خوشه شدن ذرات

۱- معادله گسسته خوشه شدن ذرات با محدوده‌های متساوی اندازه ذرات

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\bar{v}_j + \bar{v}_{i-j} - \bar{v}_{i-1}}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} a_{i-1,j} N_{i-j} N_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^i \frac{\bar{v}_{i+1} + \bar{v}_{i-j+1} - \bar{v}_j}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} a_{i-j+1,j} N_{i-j+1} N_j - N_i \sum_{j=1}^{\infty} a_{i,j} N_j \quad (1-1)$$

$$r \geq 2 \quad -2$$

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} a_{i-1,j} N_j \left(\frac{\bar{v}_j}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} \right) + N_i \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} N_j \left(\frac{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i - \bar{v}_j}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} \right) + \frac{1}{2} a_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \left(\frac{\bar{v}_{i-1}}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} \right) + \frac{1}{2} a_{i,i} N_i^2 \left(\frac{\bar{v}_{i+1} - 2\bar{v}_i}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} \right) - N_i \sum_{j=1}^{\infty} a_{i,j} N_j \quad (2-1)$$

$$1/618 \leq r < 2 \quad -3$$

برای $i=1$:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{4} a_{1,1} N_1^2 - N_1 \sum_{j=1}^{\infty} a_{1,j} N_j \quad (3-1)$$

برای $i=2$:

$$\frac{dN_2}{dt} = a_{1,2} N_2 N_1 \frac{\bar{v}_3 - \bar{v}_2 - \bar{v}_1}{\bar{v}_3 - \bar{v}_2} + \frac{1}{2} a_{1,1} N_1^2 \frac{0.5\bar{v}_3 - 1.5\bar{v}_1}{\bar{v}_3 - \bar{v}_2} - N_2 \sum_{j=1}^{\infty} a_{2,j} N_j \quad (4-1)$$

برای $i=3$:

$$\frac{dN_3}{dt} = a_{1,2}N_2N_1 \frac{\bar{v}_1}{v_3 - v_2} + N_3 \sum_{j=1}^2 a_{3,j}N_j \frac{\bar{v}_4 - \bar{v}_3 - \bar{v}_j}{v_4 - v_3} + \frac{1}{2}a_{1,1}N_1^2 \frac{1.5\bar{v}_1 - 0.5\bar{v}_2}{v_3 - v_2} + \frac{1}{2}a_{2,2}N_2^2 \frac{\bar{v}_4 - 2\bar{v}_2}{v_4 - v_3} - N_3 \sum_{j=1}^{\infty} a_{3,j}N_j \quad (5-1)$$

برای $i > 3$:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} a_{i-1,j}N_j \frac{\bar{v}_j}{v_i - v_{i-1}} + N_i \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j}N_j \frac{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i - \bar{v}_j}{v_{i+1} - v_i} + \frac{1}{2}a_{i-2,i-2}N_{i-2}^2 \frac{2\bar{v}_{i-2} - \bar{v}_{i-1}}{v_i - v_{i-1}} + \frac{1}{2}a_{i-1,i-1}N_{i-1}^2 \frac{\bar{v}_{i+1} - 2\bar{v}_{i-1}}{v_{i+1} - v_i} - N_i \sum_{j=1}^{\infty} a_{i,j}N_j \quad (6-4)$$

$$1/4656 \leq r < 1/618 \quad -4$$

برای $i=1$ معادله (3-1) قابل استفاده است.

برای $i=2$:

$$\frac{dN_2}{dt} = a_{1,2}N_2N_1 \frac{\bar{v}_3 - \bar{v}_2}{v_4 - v_2} + \frac{1}{2}a_{1,1}N_1^2 \frac{0.5\bar{v}_3 - 1.5\bar{v}_1}{v_3 - v_2} - N_2 \sum_{j=1}^{\infty} a_{2,j}N_j \quad (7-1)$$

برای $i=3$:

$$\frac{dN_3}{dt} = a_{1,2}N_2N_1 \frac{\bar{v}_4 - \bar{v}_3 - \bar{v}_1}{v_4 - v_3} + a_{1,3}N_3N_1 \frac{\bar{v}_4 - \bar{v}_3 - \bar{v}_1}{v_4 - v_3} + \frac{1}{2}a_{1,1}N_1^2 \frac{1.5\bar{v}_1 - 0.5\bar{v}_2}{v_3 - v_2} + \frac{1}{2}a_{2,2}N_2^2 \frac{\bar{v}_4 - 2\bar{v}_2}{v_4 - v_3} - N_3 \sum_{j=1}^{\infty} a_{3,j}N_j \quad (8-1)$$

برای $i=4$:

$$\frac{dN_4}{dt} = a_{1,2}N_2N_1 \left(\frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_3}{v_4 - v_2} + \frac{\bar{v}_1}{v_4 - v_3} \right) + a_{1,3}N_3N_1 \frac{\bar{v}_1}{v_4 - v_3} + a_{2,3}N_3N_2 \frac{\bar{v}_5 - \bar{v}_3 - \bar{v}_2}{v_5 - v_4} + N_4 \sum_{j=1}^2 a_{4,j}N_j \frac{\bar{v}_5 - \bar{v}_4 - \bar{v}_j}{v_5 - v_4} + \frac{1}{2}a_{2,2}N_2^2 \frac{2\bar{v}_2 - \bar{v}_3}{v_4 - v_3} + \frac{1}{2}a_{3,3}N_3^2 \frac{\bar{v}_5 - 2\bar{v}_3}{v_5 - v_4} - N_4 \sum_{j=1}^{\infty} a_{4,j}N_j \quad (9-1)$$

برای $i > 4$:

$$\frac{dN_i}{dt} = a_{i-2,i-3}N_{i-2}N_{i-3} \frac{\bar{v}_{i-2} + \bar{v}_{i-3} - \bar{v}_{i-1}}{v_i - v_{i-1}} + a_{i-1,i-2}N_{i-1}N_{i-2} \frac{\bar{v}_{i+1} + \bar{v}_{i-1} - \bar{v}_{i-2}}{v_{i+1} - v_i} + N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-3} a_{i-1,j}N_j \frac{\bar{v}_j}{v_i - v_{i-1}} + N_i \sum_{j=1}^{i-2} a_{i,j}N_j \frac{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i - \bar{v}_j}{v_{i+1} - v_i} + \frac{1}{2}a_{i-2,i-2}N_{i-2}^2 \frac{2\bar{v}_{i-2} - \bar{v}_{i-1}}{v_i - v_{i-1}} + \frac{1}{2}a_{i-1,i-1}N_{i-1}^2 \frac{\bar{v}_{i+1} - 2\bar{v}_{i-1}}{v_{i+1} - v_i} - N_i \sum_{j=1}^{\infty} a_{i,j}N_j \quad (10-1)$$

$$1/414 \leq r < 1/4656 \quad -5$$

برای $i=1$ معادله (3-1) قابل استفاده است.

برای $i=2$ معادله (7-1) قابل استفاده است.

برای $i=3$:

$$\frac{dN_3}{dt} = a_{1,2} N_2 N_1 \frac{\bar{v}_4 - \bar{v}_3 - \bar{v}_1}{\bar{v}_4 - \bar{v}_3} + a_{1,3} N_3 N_1 \frac{\bar{v}_4 - \bar{v}_3}{\bar{v}_5 - \bar{v}_3} + \frac{1}{2} a_{1,1} N_1^2 \frac{1.5\bar{v}_1 - 0.5\bar{v}_2}{\bar{v}_3 - \bar{v}_2} + \frac{1}{2} a_{2,2} N_2^2 \frac{\bar{v}_4 - 2\bar{v}_2}{\bar{v}_4 - \bar{v}_3} - N_3 \sum_{j=1}^{\infty} a_{3,j} N_j \quad (11-1)$$

برای $i=4$:

$$\frac{dN_4}{dt} = a_{1,2} N_2 N_1 \left(\frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_3}{\bar{v}_4 - \bar{v}_2} + \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_4 - \bar{v}_3} \right) + a_{1,3} N_3 N_1 \left(1 - \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} \right) + a_{2,3} N_3 N_2 \frac{\bar{v}_5 - \bar{v}_3 - \bar{v}_2}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} + a_{1,4} N_1 N_4 \frac{\bar{v}_5 - \bar{v}_4 - \bar{v}_1}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} + \frac{1}{2} a_{2,2} N_2^2 \frac{2\bar{v}_2 - \bar{v}_3}{\bar{v}_4 - \bar{v}_3} + \frac{1}{2} a_{3,3} N_3^2 \frac{\bar{v}_5 - 2\bar{v}_3}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} - N_4 \sum_{j=1}^{\infty} a_{4,j} N_j \quad (12-1)$$

برای $i=5$:

$$\frac{dN_5}{dt} = a_{1,3} N_1 N_3 \left(\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} + \frac{\bar{v}_3 - \bar{v}_4}{\bar{v}_5 - \bar{v}_3} \right) + a_{1,4} N_4 N_1 \left(\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} \right) + a_{2,3} N_2 N_3 \frac{\bar{v}_2 + \bar{v}_3 - \bar{v}_4}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} + N_5 \sum_{j=1}^2 a_{5,j} N_j \frac{\bar{v}_6 - \bar{v}_5 - \bar{v}_j}{\bar{v}_6 - \bar{v}_5} + \frac{1}{2} a_{3,3} N_3^2 \frac{2\bar{v}_3 - \bar{v}_4}{\bar{v}_5 - \bar{v}_4} + \frac{1}{2} a_{4,4} N_4^2 \frac{\bar{v}_6 - 2\bar{v}_4}{\bar{v}_6 - \bar{v}_5} - N_5 \sum_{j=1}^{\infty} a_{5,j} N_j \quad (13-1)$$

برای $i > 5$:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-2} \sum_{j=i-4}^{i-3} a_{i-2,j} N_j \frac{\bar{v}_{i-2} + \bar{v}_j - \bar{v}_{i-1}}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} + N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-4} a_{i-1,j} N_j \frac{\bar{v}_j}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} + N_{i-1} \sum_{j=i-3}^{i-2} a_{i-1,j} N_j \frac{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_{i-1} - \bar{v}_j}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} + N_i \sum_{j=1}^{i-3} a_{i,j} N_j \frac{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i - \bar{v}_j}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} + \frac{1}{2} a_{i-2,i-2} N_{i-2}^2 \frac{2\bar{v}_{i-2} - \bar{v}_{i-1}}{\bar{v}_i - \bar{v}_{i-1}} + \frac{1}{2} a_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \frac{\bar{v}_{i+1} - 2\bar{v}_{i-1}}{\bar{v}_{i+1} - \bar{v}_i} - N_i \sum_{j=1}^{\infty} a_{i,j} N_j \quad (14-1)$$

$$1 < r < 1/414 \quad -6$$

نحوه بسط معادلات خوشه شدن در محدوده‌هایی با نسبت‌های هندسی کوچکتر در مرجع [۱۵] آمده است.

\bar{v}_i بیانگر اندازه محدوده i و متوسط حسابی بزرگترین اندازه (v_i) و کوچکترین اندازه (v_{i-1}) در محدوده i می‌باشد. در بیان شکل گسسته کرنل‌های تلفیقی نیز از متوسط حسابی حجم‌ها استفاده می‌شود. از آنجائیکه توزیع پیوسته، توزیعی غیریکنواخت از ذرات در طول هر محدوده از ذرات می‌باشد، بنابراین این اندازه واقعی حجم متوسط ذره ممکن است از مقدار متوسط حسابی کوچکتر و یا بزرگتر باشد. در معادلاتی که ذکر شد بدلیل اینکه هیچگونه فرضی در شکل \bar{v}_i نشده است، بنابراین هر تعریف دیگری از حجم متوسط در هر محدوده می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. متوسط حسابی حجم‌ها در محاسبات به شکل زیر بکار گرفته شده است:

$$\bar{v}_i = \frac{v_i + v_{i-1}}{2} \quad (15-1)$$

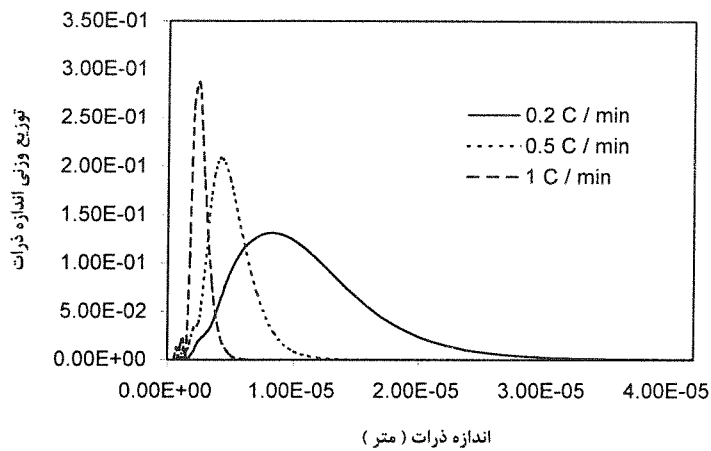
- 1- Population Balance Equation
- 2- Discretized
- 3- Cloud Point
- 4- Aggregation
- 5- Meta Stable Zone
- 6- Pour point

جدول (۱) توزیع وزن مولکولی برش واکس نفتی اندازه گیری شده توسط دستگاه کروماتوگرافی نفوذ ژلی (GPC) [۳۳].

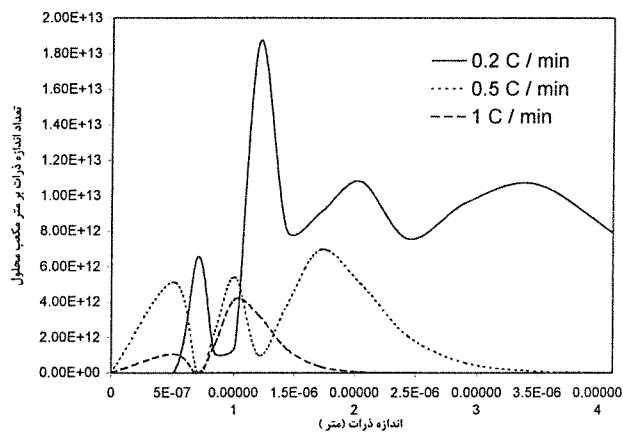
وزن مولکولی	متوسط وزن مولکولی	درصد وزنی
۷۰۰ >	۷۰۰	۰/۰۱۳۸۵
۷۰۰-۶۸۰	۶۹۰	۰/۰۱۳۷
۶۸۰-۶۶۰	۶۷۰	۰/۰۱۹۶۶
۶۶۰-۶۴۰	۶۵۰	۰/۰۲۶۸۵
۶۴۰-۶۲۰	۶۳۰	۰/۰۳۴۸۱
۶۲۰-۶۰۰	۶۱۰	۰/۰۴۲۹۲
۶۰۰-۵۸۰	۵۹۰	۰/۰۵۰۱۱
۵۸۰-۵۶۰	۵۷۰	۰/۰۵۵۰۸
۵۶۰-۵۴۰	۵۵۰	۰/۰۵۶۴۶
۵۴۰-۵۲۰	۵۳۰	۰/۰۵۳۰۲
۵۲۰-۵۰۰	۵۱۰	۰/۰۸۶۴۵
۵۰۰-۴۸۰	۴۹۰	۰/۰۷۵۰۵
۴۸۰-۴۶۰	۴۷۰	۰/۰۵۹۵۲
۴۶۰-۴۴۰	۴۵۰	۰/۰۷۹۵۶
۴۴۰-۴۲۰	۴۳۰	۰/۰۵۸۱۴
۴۲۰-۴۰۰	۴۱۰	۰/۰۶۸۱۷
۴۰۰-۳۸۰	۳۹۰	۰/۰۷۱۳
۳۸۰-۳۶۰	۳۷۰	۰/۰۴۳
۳۶۰-۳۴۰	۳۵۰	۰/۰۳۶۴۹
۳۴۰-۳۲۰	۳۳۰	۰/۰۲۵۹۳
۳۲۰-۳۰۰	۳۱۰	۰/۰۱۵۰۷
۳۰۰-۲۰۰	۱۵۰	۰/۰۱۴۸۴

جدول (۲) مقادیر پارامترهای ورودی به شبیه ساز.

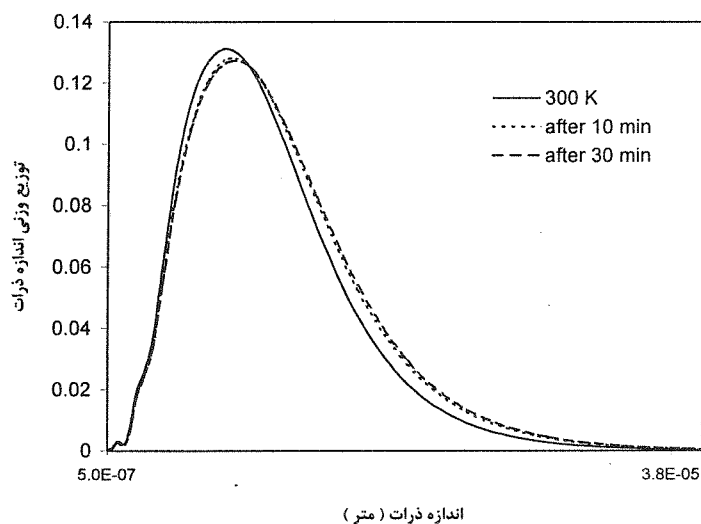
$\sigma = 8E-5, v_m = 395E-30, A = 2E10$	مدل هسته سازی
$r = 1/7, a_0 = 100$	مدل خوشه شدن
$k_c = 7E-7, j = 1$	مدل رشد
$A_1 = 3/888E-5, B_1 = 8.2/7455$	مدل ویسکوزیته [۳۳]
$c_1 = 1/3, c_2 = 0.15$	دماهای اشباع و کریستالیزاسیون [۱۶]
$D_s = 0.02, T_i = 0.05$	مشخصات ظرف
$D = 1/48E-10, \rho_s = 812, \gamma = 100,$ وزنی واکس ۲٪ $\equiv C_0 = 0.034262 \equiv 866$ محلول ρ	دیگر پارامترها [۳۳]



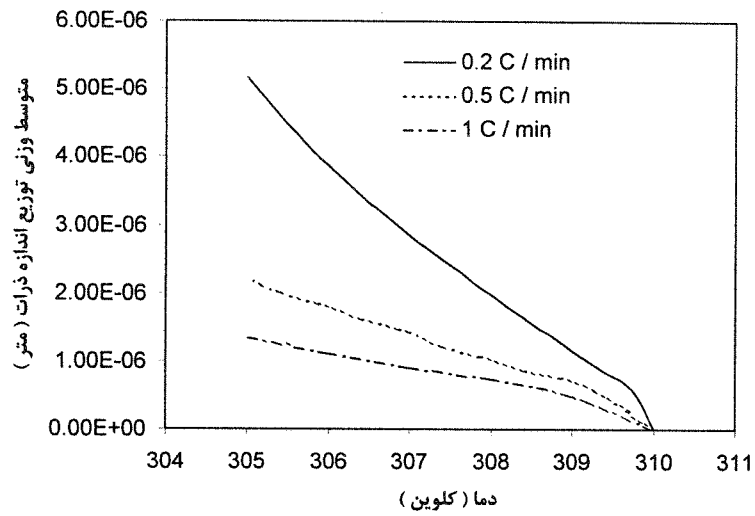
شکل (۴) توزیع وزنی کریستال‌های واکس در نرخ‌های متفاوت سرمایش.



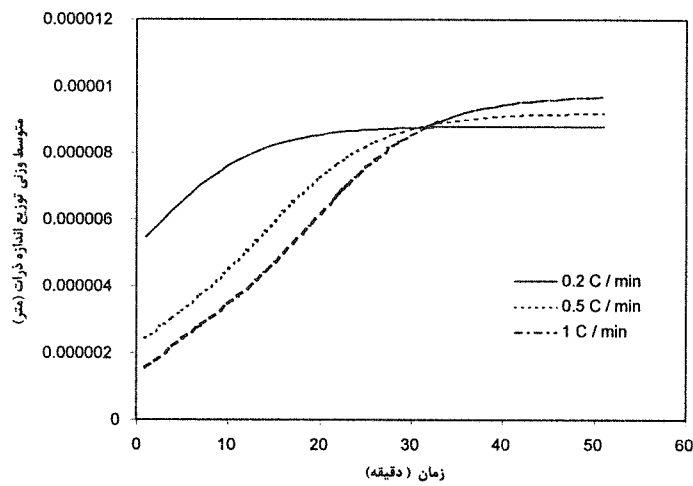
شکل (۵) تعداد اندازه کریستال‌های واکس بر واحد حجم محلول در نرخ‌های متفاوت سرمایش.



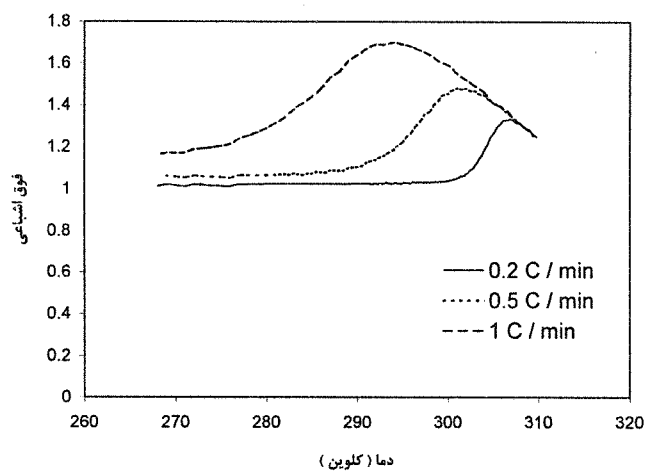
شکل (۶) توزیع اندازه ذرات واکس در زمان‌های متفاوت و نرخ سرمایش ۰/۲ درجه بر دقیقه.



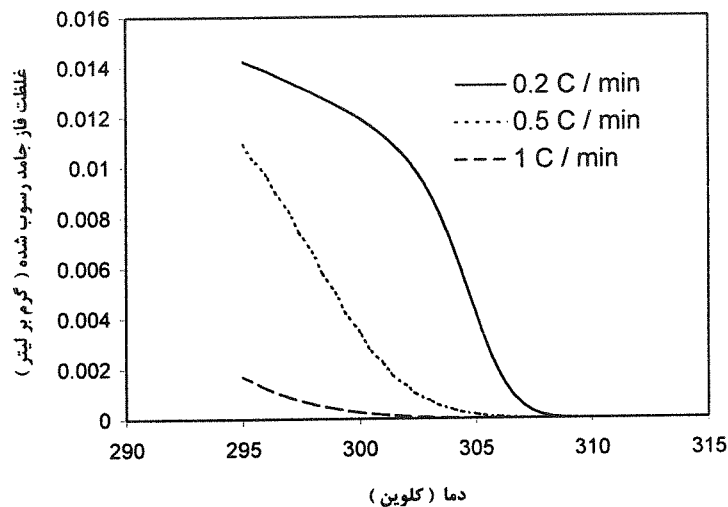
شکل (۷) تغییرات متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات واکس بر حسب دما و در نرخ‌های سرمایش مختلف.



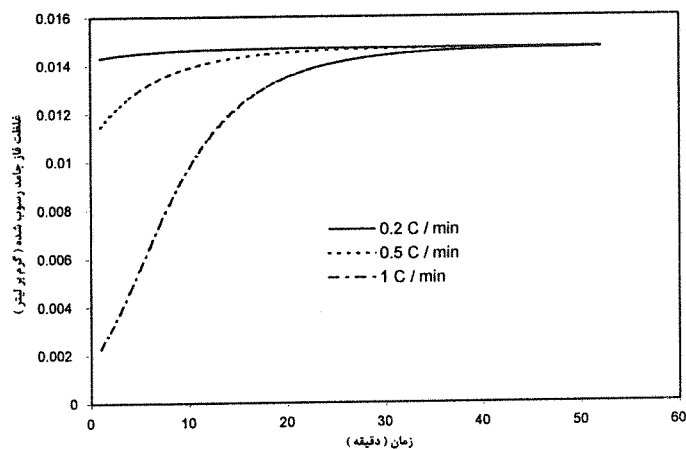
شکل (۸) تغییرات متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات واکس بر حسب زمان در دمای ۳۰۵ K و نرخ‌های سرمایش متفاوت.



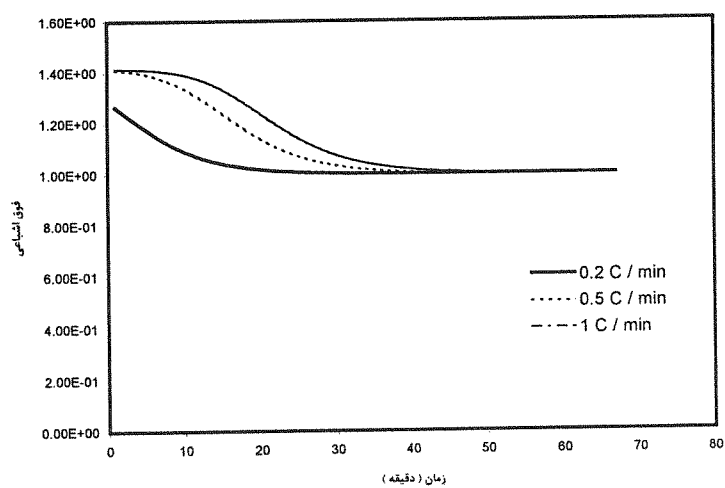
شکل (۹) تغییرات فوق‌اشباعی سیستم در تاریخچه‌های سرمایش متفاوت.



شکل (۱۰) تغییرات فوق اشباعی سیستم بر حسب زمان و نرخ‌های سرمایش متفاوت و دمای ۳۰۵ K.



شکل (۱۱) نتایج غلظت فاز جامد رسوب شده در تاریخچه‌های سرمایش متفاوت.



شکل (۱۲) نتایج شبیه‌سازی غلظت فاز جامد رسوب شده بر حسب زمان در دمای ۲۹۵ K و نرخ‌های سرمایش متفاوت.

نمادهای اختصاری

a_0	ثابت سینتیکی در کرنل خوشه شدن	r	نسبت حجمی محدوده اندازه ذرات
a	کرنل خوشه شدن ذرات	r_i	نسبت مشخصه طولی محدوده اندازه ذرات
A	پارامتر سینتیکی هسته‌سازی اولیه، $[nb]m^{-3} s^{-1}$	R	ثابت جهانی گازها، $J mol^{-1} . K^{-1}$
A_1	پارامتر اول در مدل ویسکوزیته، $Pa.s$	s_i	کسر مولی جزء i در فاز جامد
b	نرخ سرمایش، $^{\circ}C s^{-1}$	S_i	اندازه مشخصه کریستال‌های در محدوده اندازه m, i
B_1	پارامتر دوم در مدل ویسکوزیته، K	S_x	فوق‌اشباعی
C	غلظت مولکول‌های واکس در محلول، $mol m^{-3}$	t	زمان، s
C_0	غلظت اولیه مولکول‌های واکس در محلول، $mol m^{-3}$	T	دمای سیستم، K
C^C	غلظت مولکول‌های واکس در محلول و در دمای کریستالیزاسیون، $mol m^{-3}$	T_f^i	دمای ذوب جزء i ، K
C_s	غلظت ذرات جامد بر واحد حجم محلول، $mol m^{-3}$	T^{sat}	دمای اشباع سیستم، K
C^*	غلظت مولکول‌های واکس در محلول و در دمای اشباع، $mol m^{-3}$	T^c	دمای کریستالیزاسیون سیستم، K
c_1	ثابتی در مدل دمای اشباع	T_i	قطر دهانه ظرف، m
c_2	ثابتی در مدل دمای کریستالیزاسیون	v	حجم ذره، m^{-3}
D	ضریب نفوذ مولکول‌های واکس در محلول، $m^2 s$	v_m	حجم مولکولی، $m^{-3} molecule^{-1}$
D_s	قطر همزن، m	v_k	ویسکوزیته سینماتیک، $m^2 s^{-1}$
f	ضریب شکل هسته	V_i	حجم مولی جزء i ، $m^3 mol^{-1}$
F	نرخ انتقال جرم مولکول‌های واکس، $mol m^{-2} s^{-1}$	x_i	کسر مولی جزء i در فاز مایع
G	نرخ رشد، $m s^{-1}$	z	موقعیت مکانی، m
ΔH^f	گرمای نهان ذوب، $J mol^{-1}$		
ΔH^p	گرمای نهان تبخیر، $J mol^{-1}$		
J	نرخ هسته‌سازی، $[nb]m^{-3} s^{-1}$		
j	درجه سینتیکی در مدل رشد		
k	ثابت بولتزمن، $J K^{-1}$		
K	ثابت تعادل مایع / جامد		
k_c	ثابت سینتیکی در مدل نفوذ فیلمی، $m^{3/2} mol^{1/2} s^{-1}$		
k_d	ضریب انتقال جرم، $m s^{-1}$		
L	متوسط وزنی اندازه ذرات، m		
M_s	وزن مولکولی واکس، $kg mol^{-1}$		
$n(v)$	دانشیته جمعیت بر مبنای حجم، $[nb]m^{-3} m^{-3}$		
n	تعداد اجزاء هیدروکربنی		
N_i	کریستال‌ها بر واحد حجم سوسپانسیون در محدوده اندازه i ، $[nb]m^{-3}$		

علامه یونانی

γ	گرادیانت متوسط سرعت، s^{-1}		
δ	پارامتر حلالیت، $(J m^{-3})^{1/2}$		
ε	انرژی مصرفی بر واحد حجم، $m^2 s^{-3}$		
η_r	ضریب مؤثر		
μ	ویسکوزیته دینامیک، $N.s m^{-2}$		
ρ_s	دانشیته فاز جامد واکس، $kg m^{-3}$		
σ	کشش سطحی بین کریستال و محلول نفتی، $J m^{-2}$		
Φ	کسر حجمی		
φ_s, φ_v	عامل شکلی سطحی و حجمی		

اندیس‌ها

j, i	محدوده‌های متفاوت اندازه ذرات و جزء
s, d	هیدروکربنی در مدل ترمودینامیکی مایع و جامد

- [1] Hulbert, H. M., and Katz, S., "Some Problems in Particle Technology. A Statistical Mechanical Formulation," *Chem. Eng. Sci.*, 19, 555, 1964.
- [2] Ramabhadran, T. E., Peterson, T. W., and Seinfeld, J. H., "Dynamics of Aerosol Coagulation and Condensation," *AIChE J.*, 22, 840, 1976.
- [3] Ramkrishna, D., "Solution of Population Balance Equations," *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1134, 1971.
- [4] Ramabhadran, T. E., and Seinfeld, J. H., "Self-Preserving Theory of Particulate Systems," *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1019, 1975.
- [5] Cohen, E. R., and Vaughan, E. U., "Approximation Solution of the Equation for Aerosol Agglomeration," *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 612, 1971.
- [6] Shah, B. H., Ramkrishna, D., and Borwanker, J. D., "Simulation of Particulate Systems Using the Concept of the Interval of Quiescence," *AIChE J.*, 23, 897, 1977.
- [7] Gelbard, F., Tambour, Y., and Seinfeld, J. H., "Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics," *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 541, 1980.
- [8] Hounslow, M. J., Ryall, R. L., and Marshall, V. R., "A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation," *AIChE Journal*, 34, 11, 1821-1832, 1988.
- [9] Kumer, S., and Ramkrishna, D., "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-I. A Fixed Pivot Technique," *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1311, 1996.
- [10] Kumer, S., and Ramkrishna, D., "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-II. A Moving Pivot Technique," *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1333, 1996.
- [11] Davis, H. T., "On the Statistics of Randomly Broken Objects," *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1799, 1989.
- [12] Ziff, R. M., "An Explicit Solution to a Discrete Fragmentation Model," *J. Phys. A: Math. Gen.*, 25, 2569, 1992.
- [13] Calabrese, R. V., Wang, M. H., Zhang, N., and Gentry, J. W., "Simulation and Analysis of Breakage Phenomena," *Trans. Ind. Chem. Eng.*, Part A, 70, 189, 1992.
- [14] Hill, P. J., and Ng, K. M., "New Discretization Procedure for the Breakage Equation," *AIChE J.*, 41, 1204, 1995.
- [15] Hill, P. J., and Ng, K. M., "New Discretization Procedure for the Agglomeration Equation," *AIChE Journal*, 42, 3, 727-741, 1996.
- [16] Hennessy, A. J., Neville, A., Roberts, K. J., "Nucleation and Growth of Wax Crystals in the Presence of Additives," 3rd World Congress on Particle Technology, Brighton, UK, July 1998.
- [17] Roberts, K. J., Sherwood, J. N., and Stewart, A., "The Nucleation of n-Eicosane Crystals from Solution in n-Dodecane in the Presence of Homologous Impurities," *J. of Crystal Growth*, 102, 419-426, 1990.
- [18] Gerson, A. R., Roberts, K. J., and Sherwood, J. N., "An Instrument for the Examination of Nucleation from Solution and Its Application to the Study of Precipitation from Diesel Fuels and Solutions of n-Alkanes," *Powder Technology*, 65, 243-249, 1991.
- [19] Hennessy, A. J., Neville, A., Roberts, K. J., "An Examination of Additive-Mediated Wax Nucleation in Oil Pipeline Environments," *J. of Crystal Growth*, 198/199, 830-837, 1999.
- [20] Denis, J., and Durand, J. P., "Modification of Wax Crystallization in Petroleum Products," *Revue De L'institut Français Du Pétrole*, 46, 5, Septembre-Octobre 1991.
- [21] Turner, W. R., "Normal Alkanes," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 10, 3, 238-260, 1971.
- [22] Hill, P. J., and Ng, K. M., "Simulation of Solids Processes Accounting for Particle Size Distribution," *AIChE J.* 43, 3, 715, 1997.
- [23] Mullin, J. W., *Crystallization*, 3rd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
- [24] Jones, A. G., Hostomsky, J., and Wachi, S., "Modelling and Analysis of Particle Formation during Agglomerative Crystal Precipitation Processes," *Chem. Eng. Comm.*, 146, 105-130, 1996.
- [25] Elwell, D., and Scheel, H. J., *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
- [26] Marchal, P., David, R., Klein, J. P., and Villermaux, J., "Crystallization and Precipitation Engineering-I. An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration," *Chem. Eng. Sci.*, 43, 1, 59-67, 1988.
- [27] Levins, D. M. and Glastonbury, J. R., *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 50, 1, 1972.
- [28] Camp, T. R., and Stein, P. G., "Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion," *J. Boston Soc. Civ. Eng.*, 30, 219, 1943.
- [29] Garside, J., *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1425, 1971.
- [30] Tavare, N. S., "Characterization of Crystallization Kinetics From Batch Experiments," *Separation and Purification Methods*, 22, 2, 93-210(1993).
- [31] Won, K. W., "Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, 30, 265-279, 1986.
- [32] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: *The Properties of Gases & Liquids*, MC Graw Hill Book

[۳۳] سلیمانی نظر، علیرضا، پیش‌بینی رسوب واکس در لوله‌های انتقال نفت خام و مخازن ذخیره نفت با استفاده از مدل سه فاز ترمودینامیکی پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، شهریور ۱۳۷۴.

- [34] Chang, C., Boger, D. V., and Nguyen, Q. D., "Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil," *SPE Journal*, 5, 2, 148-57, June (2000).
- [35] Wardhaugh, L. T., and Boger, D. V., "Flow Characteristics of Waxy Crude Oils: Application to Pipeline Design," *AICHE J.*, 37, 871-885, 1991.
- [36] Webber, R. M., "Rheological Characterization of Wax Crystal Structuring in Mineral Oils: Effects of Stress and Temperature History," International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, *AICHE Topical Conference Preprints*, 138-144, 1999.
- [37] Webber, R. M., "Low Temperature Rheology of Lubricating Mineral Oils: Effects of Cooling Rate and Wax Crystallization on Flow Properties of Base Oils," *J. Rheol.*, 43, 4, 911-931, 1999.