

سوخت و احتراق

دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران
جنوب

کوروش امیراصلانی

فصل اول - سوخت ها

در طی فرآیند فتوسنتز در گیاهان انرژی خورشید به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. بنابراین با سوزاندن چوب یا گیاهان خشک، این انرژی خورشیدی ذخیره شده در آنها است که موجب تولید گرما و نور می‌شود. در حال حاضر چوب منبع اصلی سوخت بشر محسوب نمی‌شود بلکه بیشتر این سوخت‌های نفتی مایع و گازی یا زغال سنگ است که به کار می‌رود. سوخت‌ها دارای تقسیم بندی‌های مختلفی هستند. آنها را می‌توان به انواع فسیلی (حاصل از بقایای موجودات زنده) و غیر فسیلی (مثل چوب و الکل)؛ یا طبیعی (مثل چوب و نفت خام) و مصنوعی (مثل بنزین و زغال چوب) تقسیم کرد. مهم‌ترین تقسیم‌بندی سوخت‌ها با توجه به شکل ظاهری اولیه آنها بوده و بدین ترتیب سوخت‌ها به انواع مختلف سوخت‌های جامد (مثل هیزم، زغال سنگ و چوب) سوخت‌های مایع (مثل بنزین و الکل) و سوخت‌های گازی (مثل گاز طبیعی و بیوگاز) تقسیم می‌شوند. انتخاب سوخت مناسب برای یک کاربرد خاص به میزان دسترسی، ذخیره، حمل و نقل، آلاینده‌گی و قیمت آن بستگی دارد.

در انتخاب یک سوخت باید مشخصه‌هایی را در نظر گرفت تا برای هر کاربرد سوخت مناسب را به کار برد. این مشخصه‌ها که از طریق آزمایش تعیین می‌شوند برای ارزیابی ماهیت و کیفیت سوخت استفاده می‌شوند.

۱.۱ سوخت‌های مایع

این سوخت‌ها در حالت عادی مایع بوده و در مقایسه با سوخت‌های جامد دارای مزایای زیر هستند:

- ۱- راحتی و هزینه کم انتقال به مراکز مصرف،
 - ۲- عدم تولید خاکستر پس از احتراق،
 - ۳- سهولت کنترل شعله و حرارت،
 - ۴- ارزش حرارتی بالاتر،
 - ۵- نیاز کمتر به هوای اضافی در هنگام احتراق،
 - ۶- انبارسازی راحت‌تر
- در کنار آن معایبی نیز در مقایسه با سوخت‌های جامد وجود دارد که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:
- ۱- گوگرد بیشتر و
 - ۲- قیمت بالاتر

از این گونه سوخت‌ها می‌توان به سوخت‌های نفتی (بنزین، نفت سفید و ...) و الکل اشاره کرد.

۱,۱,۱ خواص سوخت‌های مایع

از سوخت‌های مایع به صورت گسترده‌ای در موارد صنعتی استفاده می‌شود. طبقه‌بندی سوخت‌های مایع بر اساس خواص آن‌ها انجام می‌گیرد. خواص مختلف سوخت‌های مایع عبارتند از:

چگالی (density)

جرم واحد حجم ماده را چگالی آن ماده گویند (به آن جرم ویژه یا جرم حجمی نیز گفته می‌شود). برای سوخت‌های مایع چگالی در دمای مرجع 15°C تعیین می‌شود. چگالی سوخت‌های مایع توسط وسیله‌ای به نام هیدرومتر سنجیده می‌شود. دانستن چگالی در محاسبات کمی و ارزیابی کیفیت اشتعال مفید است.

سنگینی ویژه (specific gravity)

در یک دمای معین، نسبت وزنی حجم معینی از ماده (سوخت) به وزن حجم مشابهی از آب را سنگینی ویژه آن ماده گویند. سنگینی ویژه آب را واحد در نظر می‌گیرند. سنگینی ویژه سوخت‌های مایع نیز توسط هیدرومتر سنجیده می‌شود. از سنگینی ویژه در محاسبات مربوط به وزن و حجم استفاده می‌شود. در جدول زیر سنگینی ویژه برخی سوخت‌های مایع داده شده است^۱.

۱. سنگینی ویژه نفت خام

سنگینی ویژه نفت خام بر حسب درجه A.P.I یا درجه Baume نیز نسبت به وزن ویژه در شرایط 60°F و 1 atm سنجیده می‌شود؛ به طوری که:

$$\text{درجه A.P.I (امریکایی)} = \frac{141.5}{\gamma_{60^{\circ}\text{F}}} - 131.5$$

$$\text{درجه Baume (اروپایی)} = \frac{140}{\gamma_{60^{\circ}\text{F}}} - 130$$

γ وزن ویژه سوخت در سیستم انگلیسی است. سوخت‌های با درجه پایین‌تر، سنگین‌تر محسوب می‌شوند. سنگینی ویژه نفت خام می‌تواند بین پایین‌تر از 10 API تا بالاتر از 50 API قرار بگیرد، ولی سنگینی ویژه اکثر نفت‌های خام در گستره بین 20 تا 45 API قرار دارد.

سوخت نفتی مایع	گازوئیل سبک	نفت کوره	نفت سنگین کم گوگرد
سنگینی ویژه	۰/۸۵-۰/۸۷	۰/۸۹ - ۰/۹۵	۰/۸۸-۰/۹۸

ویسکوزیته (گرانروی) (viscosity)

ویسکوزیته یک سیال نشانگر مقاومت داخلی آن در برابر جریان است. ویسکوزیته تابع دما بوده و در مورد مایعات با افزایش دما کاهش می یابد. هر سوخت مایعی دارای ویسکوزیته خاص خود است. ویسکوزیته مایعات توسط Viscometer اندازه گیری می شود.

ویسکوزیته مهم ترین مشخصه در ذخیره سازی و استفاده از سوخت های مایع نفتی است. اگر ویسکوزیته سوخت بالا باشد پمپاژ سوخت و پاشش و اشتعال آن در مشعل دشوارتر است. اتمیزه (پودر سازی) ضعیف سوخت مایع می تواند موجب تشکیل ذرات کربن بر نوک مشعل یا دیواره های محفظه احتراق شود. در این مواقع لازم است که سوخت پیش گرم شود.

نقطه روشنی (flash point)

کمترین دمایی که طی آن مواد قابل احتراق در سطح مایع جمع شده و آماده احتراق می گردد را **نقطه روشنی** آن سوخت گویند. برای تعیین این دما سوخت را حرارت داده واز روی آن شعله ای عبور می دهند. دمایی که در هنگام عبور شعله از روی سوخت یک نور لحظه ای فلاش مانند ایجاد می شود را نقطه روشنی آن سوخت می گویند. برای مثال نقطه روشنی نفت کوره 66°C است. با تعیین این دما می توان دریافت که تا چه حد می یک سوخت را بدون خطر اشتعال حرارت داد و شرایط ایمن انبار سازی را تعیین نمود.

نقطه اشتعال (fire point)

کمترین دمایی که طی آن بخار ایجاد شده در سطح سوخت به حدی است که می تواند یک شعله دائمی را در بالای سطح سوخت ایجاد کند، **نقطه اشتعال** آن سوخت گویند. روش تعیین نقطه اشتعال مشابه نقطه روشنی است. هر دو دماهای روشنی و اشتعال معیارهایی برای ذخیره سازی سوخت هستند. ذخیره سوخت دارای نقطه اشتعال پایین خطرناک است.

نقطه ریزش (سیلان) (pour point)

در طی یک شرایط از پیش تعیین شده، وقتی که یک سوخت مایع سرد می‌شود، کمترین دمایی که این سوخت می‌تواند جریان یابد را **نقطه ریزش** آن سوخت می‌گویند. با تعیین این دما، درجه حرارت مناسب برای انتقال سوخت از طریق خط لوله و یا تخلیه مخازن به دست می‌آید.

گرمای ویژه (specific heat)

مقدار حرارت لازم برای افزایش دمای یک کیلوگرم سوخت به میزان یک درجه سلسیوس را **گرمای ویژه** آن گویند. گرمای ویژه نشانگر این است که برای رساندن دمای سوخت به یک مقدار معین به چه میزان انرژی (توسط بخار یا برق) نیاز است. گرمای ویژه سوخت‌های نفتی سبک کمتر از سوخت‌های نفتی سنگین‌تر است.

ارزش حرارتی (heat value)

مقدار حرارت یا انرژی تولید شده از واحد جرم سوخت در طی یک واکنش تک دما را **ارزش حرارتی** آن سوخت گویند. اگر در طی این واکنش، آب موجود در محصولات فرآیند احتراق چگالیده شده باشد به آن **ارزش حرارتی بالا** (خالص) گفته و در صورتی که آب موجود در محصولات به صورت بخار باشد آن را **ارزش حرارتی پایین** (ناخالص) می‌نامند. در مورد سوخت‌های مایع نفتی همبستگی خوبی در مقادیر ارزش حرارتی وجود داشته در حالی که در مورد زغال سنگ مقدار آن تابع میزان خاکستر، رطوبت و نوع زغال سنگ است.

جدول ۲،۱ ارزش های حرارتی پایین برخی سوخت های مایع نفتی

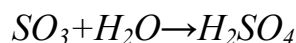
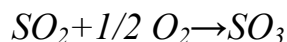
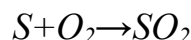
سوخت مایع نفتی	ارزش حرارتی پایین (kJ/kg)
نفت سفید	۴۶،۴۰۰
گازوئیل	۴۵،۱۰۰
گازوئیل سبک	۴۴،۷۰۰
نفت کوره	۴۳،۹۰۰
نفت سنگین کم گوگرد	۴۴،۳۰۰

مقدار گوگرد یک سوخت مایع نفتی بیشتر تابع منبع اصلی و کمتر تابع فرآیند پالایش آن است. مقدار معمول گوگرد نفت کوره بین ۲ تا ۴ درصد است. نفت با گوگرد کمتر از ۰/۵ درصد را نفت کم گوگرد می نامند.

جدول ۳,۱ مقدار گوگرد برخی سوخت های مایع نفتی

سوخت مایع نفتی	درصد گوگرد
نفت سفید	۰/۰۵-۰/۲
گازوئیل	۰/۰۵-۰/۲۵
گازوئیل سبک	۰/۵-۱/۸
نفت کوره	۲/۰-۴/۰
نفت سنگین کم گوگرد	<۰/۵

عیب اصلی وجود گوگرد در سوخت، افزایش خطر خوردگی ناشی از اسید سولفوریک تشکیل شده در حین یا پس از فرآیند احتراق است. در هنگام احتراق سوخت بیشتر گوگرد آن به SO_2 تبدیل شده و دو تا ۵ درصد آن نیز به SO_3 تبدیل می گردد. در اثر ترکیب SO_3 با آب اسید سولفوریک تولید می شود: مکانیزم تشکیل اسید سولفوریک به صورت زیر است:



اگر دمای سطوح بخش های سردتر دودکش، پیش گرم کن هوا و صرفه جو کمتر از دمای شبنم اسید حاصل، که حدود $200^{\circ}C$ است، باشد بخار اسید سولفوریک چگالیده شده و موجب خوردگی سطوح مربوط می گردد. همچنین SO_2 تولیدی بوی نامطبوعی داشته و اگر در اثر سوختن نفت سفید ایجاد شود موجب تشکیل لایه بر روی حباب چراغ یا اسباب محل مورد نظر می شود.

مقدار خاکستر (ash content)

مقدار خاکستر یک سوخت مایع نفتی به مواد معدنی درون آن بستگی دارد. مقدار خاکستر سوخت های حاصل از پالایش ناچیز است. سوخت های انتهایی مرحله پالایش (نفت کوره) خاکستر بیشتری دارند. وجود نمک

های فلزی حاوی سدیم ، وانادیم، کلسیم، منیزیم، سیلیکون ، آهن ، آلومینیم ، نیکل و غیره عامل تشکیل خاکستر است.

معمولاً مقدار خاکستر سوخت‌های مایع نفتی بین ۰/۰۳ تا ۰/۰۷ درصد است. خاکستر اضافی می‌تواند موجب تشکیل رسوب و جرم در محفظه احتراق شود. خاکستر موجب ساییدگی نوک مشعل و آسیب آجرهای نسوز در دماهای بالا شده و عاملی برای خوردگی و جرم‌گرفتگی تجهیزات است.

پسماند کربن (carbon residue)

پسماند کربن نشانگر تمایل سوخت به ته‌نشست بقایای جامد کربنی بر روی سطوح داغ(مثل مشعل یا شیپوره سوخت‌پاش) ، پس از تبخیر اجزای قابل تبخیر آن است. سوخت‌های انتهایی مرحله پالایش حداقل دارای یک درصد پسماند کربن هستند.

مقدار آب (water content)

آب می‌تواند به صورت محلول یا معلق (امولسیون) در سوخت وجود داشته و در هنگام احتراق ، به خصوص در صورت وجود نمک محلول در آن ، به سطح داخلی کوره آسیب بزند. همچنین وجود آب موجب ایجاد صدای شلپ شلوپ در شعله و گاه خاموشی آن و کاهش دما یا طول شعله می‌شود. با توجه به این که فرآیند پالایش در دمای بالایی صورت می‌گیرد ، مقدار آب نفت کوره طبعاً کم بوده و بر طبق استاندارد به یک درصد محدود می‌شود.

وجود موادی مثل گوگرد، خاکستر، آب، رسوبات و از این قبیل به عنوان **ناخالصی های سوخت** شناخته می شود.

فرآریت (volatility)

میزان تمایل سوخت به تبخیر را فرآریت آن سوخت گویند. فرآریت سوخت در سهولت احتراق آن موثر است.

فشار بخار (vapor pressure)

در یک دمای معین فشاری که توسط بخار سوخت بر سطح آزاد مایع وارد می‌شود را **فشار بخار** گویند. فشار بخار شاخصی برای سنجش درجه فرآریت سوخت است.

عدد اکتان معیاری است که نشانگر مقاومت سوخت‌های مایع (مخصوصاً بنزین)، در برابر خوداشتعالی است. برای اندازه‌گیری خاصیت انفجاری سوخت‌های مایع می‌توان هر سوخت را با مخلوطی از دو ماده سوختنی مقایسه کرد، یکی ایزواکتان (C_8H_{18}) با خاصیت ضد انفجاری خوب که به صورت قراردادی برابر ۱۰۰ فرض شده و دیگری هپتان نرمال (C_7H_{16}) با خاصیت انفجاری خوب که به صورت قراردادی برابر صفر فرض می‌شود. این مقایسه معمولاً با استفاده از یک موتور تحقیقاتی با مشخصات خاص که دارای نسبت تراکم متغیر است (موتور CFR) انجام می‌گیرد. درصد حجمی اکتان در مخلوط معادل با سوخت مورد نظر را عدد اکتان آن سوخت گویند. این روش رایج‌ترین راه برای تعیین عدد اکتان بوده و عدد اکتان حاصل را عدد اکتان تحقیقاتی (RON: Research Octane Number) می‌نامند. روش دیگری نیز وجود دارد که به عدد اکتان حاصل در آن عدد اکتان موتور (MON: Motor Octane Number) گویند. در این روش از موتوری مشابه با روش RON استفاده می‌شود، اما مخلوط سوخت پیش‌گرم شده، دور موتور بالاتر است (۹۰۰ rpm به جای ۶۰۰ rpm) و هنگام زدن جرقه نیز متغیر است تا تاثیر بیشتری بر خاصیت ضد کوبش سوخت بگذارد. بسته به ترکیب سوخت معمولاً MON ۸ یا ۱۰ درجه کمتر از RON آن سوخت است. در هر دو روش تعیین عدد اکتان، به صورت قراردادی RON و MON ایزواکتان و هپتان نرمال هر دو به ترتیب برابر ۱۰۰ و صفر هستند. در برخی کشورها، در پمپ‌های بنزین برای آگاهی مشتریان میانگین MON و RON به نام شاخص ضد کوبش (AKI: Anti-Knock Index) اعلام می‌شود.

هر چه عدد اکتان سوختی بالاتر باشد مقاومت آن سوخت در برابر تراکم بالاتر است. ممکن است عدد اکتان سوختی از ۱۰۰ بالاتر باشد زیر ایزواکتان بهترین ماده مقاوم در برابر ضربه محسوب نمی‌شود. سوخت‌هایی مثل گاز نفتی مایع (LPG)، و سوخت‌های الکل نظیر متانول و اتانول دارای عدد اکتان ۱۱۰ یا بالاتر از آن هستند. در مورد سوخت‌های با عدد اکتان بالاتر از ۱۰۰، به جای ایزو اکتان از ایزوپروپیل اتر ($C_6H_{14}O$) با درجه ۱۲۵ استفاده می‌شود. این عدد بیشتر در مورد سوخت‌های مورد استفاده در موتورهای اشتعال در اثر جرقه استفاده می‌شود. برای بهبود عدد اکتان بنزین از مواد افزودنی مثل $MTBE^1$ ، $ETBE^2$ ، ایزواکتان و تولوئن استفاده می‌شود. تترااتیل سرب (TEL) نیز یکی از این‌گونه مواد است ولی به دلیل وجود سرب که بر روی سلامتی افراد آثار زیان‌باری دارد. از دهه ۱۹۷۰ کاربرد تترااتیل سرب در کشورهای صنعتی ممنوع شده و تنها به صورت محدود در بنزین هواپیما به کار می‌رود. در جدول ۴،۱ عدد اکتان برخی سوخت‌ها درج شده است.

1 - Methyl Tert-Butyl Ether

2 - Ethyl Tert-Butyl Ether

جدول ۴،۱ عدد اکتان برخی سوخت‌ها

AKI	MON	RON	سوخت
۰	۰	۰	n-heptane (بر طبق تعریف)
		۱۵-۲۵	گازوئیل
۸۷	۸۲-۸۳	۹۱-۹۲	بنزین معمولی کانادا و آمریکا
۹۰-۹۱	۸۵-۸۶	۹۵	بنزین سوپر اروپا
		۹۰	بنزین سوپر اندونزی
۹۳	۸۸-۸۹	۹۷-۹۸	بنزین سوپر آمریکا
۹۳-۹۴	۸۹-۹۰	۹۸	بنزین فوق سوپر "SuperPlus" در آلمان، بریتانیا و اسلوونی
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	iso-octane (بر طبق تعریف)
		۱۰۱	benzene
		۱۰۸	ethane
		۱۱۰	propane
۱۰۳	۹۵	۱۱۱	toluene
۱۰۰-۱۰۵			بنزین E85
۱۲۲	۱۱۶	۱۲۹	ethanol
۱۱۹	۱۰۵	۱۳۳	methanol

عدد ستان (cetane number)

در موتورهای اشتعال در اثر تراکم برای سنجش کیفیت احتراق سوخت گازوئیل معیارهای مختلفی وجود دارد که رایج‌ترین آن‌ها **عدد ستان** نام دارد. عدد ستان نشانگر میزان تاخیر در اشتعال یک سوخت مایع است (فاصله زمانی بین شروع پاشش و شروع اشتعال را تاخیر در اشتعال گویند). هر چه این زمان کوتاه‌تر باشد عدد ستان آن بزرگتر است. از این معیار تنها در مورد سوخت‌های سبک گازوئیل استفاده می‌شود. برای تعیین عدد ستان در یک موتور تحقیقاتی، سوخت مورد نظر با مخلوطی از دو سوخت، یکی ستان ($C_{16}H_{34}$) با میزان تاخیر کم (عدد ستان ۱۰۰) و اشتعال نرم و دیگری آلفامتیل نفتالین ($C_{11}H_{10}$) با تاخیر زیاد (عدد ستان صفر) و اشتعال توام با کوبش مقایسه می‌شود. برای این کار نسبت تراکم موتور (و در نتیجه حداکثر فشار درون سیلندر) افزایش داده شده تا زمان تاخیر به $2/407$ میلی‌ثانیه برسد. در این حالت درصد ستان در مخلوط سوخت معادل نشانگر عدد ستان آن سوخت است. این عدد در موتورهای دیزل دور پایین بین ۲۵ تا ۳۵، در موتورهای دیزل دور متوسط بین ۳۵ تا ۴۵ و در موتورهای دیزل بالا بین ۴۵ تا ۵۵ است. هر چه عدد ستان سوختی بالاتر

باشد زمان بیشتری برای تکمیل فرآیند احتراق وجود داشته و در نتیجه موتورهای دیزل با دور بالاتر می‌توانند عملکرد بهتری با سوخت‌های دارای عدد ستان بالاتر داشته باشند. از نظر بهبود عملکرد یا آلاینده‌گی سوخت‌های با عدد ستان بالاتر از ۵۵ هیچ مزیت خاصی نداشته و پس از این مقدار کارآیی سوخت در یک حد ثابت می‌ماند. یکی از سوخت‌های در دست مطالعه که جایگزین خوبی برای گازوئیل محسوب می‌شود دی‌متیل‌اتر (DME) نام دارد که به عنوان یک زیست‌سوخت (biofuel) تولید شده و عدد ستان آن بالاتر از ۵۵ است. برای افزایش عدد ستان گازوئیل از نیترا‌ت‌های قلیایی (خصوصاً اتیل‌هگزیل‌نیترا‌ت-۲) و پراکسید دی-ترت بوتیل به عنوان ماده افزودنی استفاده می‌شود.

از روابط تجربی زیر، با دقت $\pm 0.5\%$ ، می‌توان رابطه بین عدد اکتان (ON) و عدد ستان (CN) را به دست آورد:

$$ON = 120 - 2 \text{ CN}$$

$$ON = 150 - 2.9 \text{ CN}$$

نقطه مومی شدن (cloud point)

دمایی است که طی آن موم به صورت ابرهایی از سوخت مایع جدا می‌گردد. در مناطق سردسیر موم موجود در سوخت (مثلاً گازوئیل) به شکل جامد درآمده و می‌تواند مسیر عبور سوخت را مسدود کند. نمونه مشخصات برخی سوخت‌های مایع نفتی در جدول ۵،۱ داده شده است.

جدول ۵،۱ نمونه مشخصات برخی سوخت های مایع نفتی

سوخت مایع نفتی			خاصیت
گازوئیل سبک	نفت سنگین کم گوگرد	نفت کوره	
۰/۸۵-۰/۸۷	۰/۸۸-۰/۹۸	۰/۸۹-۰/۹۵	چگالی (گرم در سانتی متر مکعب در °C ۱۵)
۶۶	۹۳	۶۶	نقطه روشنی (°C)
۱۸	۷۲	۲۰	نقطه ریزش (°C)
۴۴،۷۰۰	۴۴،۳۰۰	۴۳،۹۰۰	ارزش حرارتی پایین (kJ/kg)
۰/۱	۰/۲۵	۰/۲۵	مقدار ته نشست(حداکثر درصد وزنی)
تا ۱/۸	تا ۰/۵	تا ۴/۰	گوگرد کل(حداکثر درصد وزنی)
۰/۲۵	۱/۰	۱/۰	مقدار آب(حداکثر درصد حجمی)
۰/۰۲	۰/۱	۰/۱	مقدار خاکستر(حداکثر درصد وزنی)

۲،۱ نفت خام

نفت خام (crude oil) یک مایع اشتعال پذیر متشکل از مخلوطی از هیدروکربن های با وزن های مولکولی مختلف و سایر ترکیبات آلی است که در زیر سطح زمین وجود دارند. برخی از این هیدروکربن ها سبک تر بوده و در شرایط فشار و دمای سطح زمین به صورت گاز بوده و برخی دیگر سنگین تر بوده و در شرایط مزبور به شکل مایع یا جامد هستند. میزان هیدروکربن های سبک در نفت خام متغیر بوده و بسته به میدان نفتی تا ۹۷٪ در مورد نفت سبک و تا ۵۰٪ در مورد نفت سنگین می رسد. نفت خام از طریق حفر چاه به همراه گاز محلول در آن استخراج می شود. گاه نفت خام به صورت مخلوط با شن و آب مشاهده می شود (بیشتر در کشورهای کانادا و ونزوئلا با ظرفیت ۳/۶ تریلیون بشکه که دو برابر منابع شناخته شده معمول نفت خام است) که به آن قیر خام

(crude bitumen) یا نفت فوق سنگین (extra heavy oil) می گویند. نفت خام باید تصفیه شود، یعنی هیدروکربن های گوناگونی را که نفت خام از آنها تشکیل شده است از یکدیگر جدا می کنند که به این کار پالایش نفت می گویند. این عمل در پالایشگاه ها انجام می شود. حدود ۸۴٪ حجم نفت خام به سوخت (بنزین، گازوئیل،...) تبدیل شده و بقیه نیز عمدتاً برای تولید محصولات شیمیایی نظیر داروها، حلال ها، کودها، سموم و پلاستیک ها مصرف می شود. نفت خام مجموعه ای از هیدروکربن های مختلف است که در مخازن زیرزمینی وجود دارد. در حالت طبیعی به صورت مایع بوده (در مورد شن های نفتی غلیظ و قیر مانند است) و رنگ آن معمولاً سیاه یا قهوه ای تیره (که ممکن است مایل به زرد، قرمز یا حتی سبز باشد) است و در برابر نور، بازتاب سبز رنگ خاصی از خود نشان می دهد. نفت خام سبک تر از آب است.

۱,۲,۱ مشخصات نفت

نفت خام مخلوطی از انواع هیدروکربن ها بوده و بیشتر به صورت مولکول های خطی یا انشعاب دار پارافینی (آلکان)، نفتینی (سیکلو آلکان)، آروماتیک و مواد شیمیایی پیچیده تر نظیر مواد آسفالتی موجود است. نفت خام به جهت وجود ترکیبات گوگرد بوی نامطلوبی دارد. بخش اعظم نفت خام از هیدرو کربن ها تشکیل شده و مقدار کمی عناصر دیگر نیز در داخل آن وجود دارد که مقادیر معمول آن ها با درج جدول زیر نشان داده شده اند.

جدول ۶,۱ نمونه اجزای تشکیل دهنده نفت خام

عنصر	حداکثر درصد وزنی	حداقل درصد وزنی
کربن	۸۷/۱	۸۲/۲
هیدروژن	۱۴/۷	۱۱/۸
گوگرد	۵/۵	۰/۱
اکسیژن	۴/۵	۰/۱
نیتروژن	۱/۵	۰/۱

۲,۲,۱ منشاء نفت خام

دیدگاه کلی

در مورد منشا نفت دو نظریه ارائه شده است::

۱- تشکیل نفت از منشا آلی و

۲- تشکیل نفت از مواد معدنی (منشا غیر آلی)

دلایل ارائه شده در مورد منشأ غیرآلی (معدنی) نفت بسیار ضعیف بوده و امروزه باطل شناخته می‌شود. در این فرضیه گفته شده که از واکنش آب با کربورهای فلزی (به خصوص کربور آهن)، در اعماق زمین، نفت تشکیل می‌شود. بر طبق نظریه تاییدشده منشأ نفت مربوط به زیست‌جرم‌های (biomass) کهن بوده و نفت خام از مواد آلی فسیل‌شده حاصل شده‌است. به بیان دیگر نفت خام و گاز طبیعی محصول گرمایش مواد آلی باستانی در طی گذر دوران زمین‌شناسی هستند. نفت امروز بقایای موجودات ریزی به نام زئوپلانکتون‌ها و جلبک‌های ما قبل تاریخی است که، در شرایط کم اکسیژن، به میزان فراوان بر کف دریا فرو افتاده‌اند. پس از مدفون‌شدن بقایای این جلبک‌ها و پلانکتون‌ها توسط گل و لای موجود در دریاها، رسوبات ته‌نشین دریایی را تشکیل دادند. پلانکتون‌ها تولیدکننده مواد غذایی برای سایر موجودات اقیانوس هستند. پس از مرگ، پلانکتون‌ها به اعماق دریا فرو رفته و در اثر پوسیدگی می‌توانند موجب آزاد شدن مواد مغذی گردند. این چرخه، در اعماق زیاد صورت می‌گیرد.

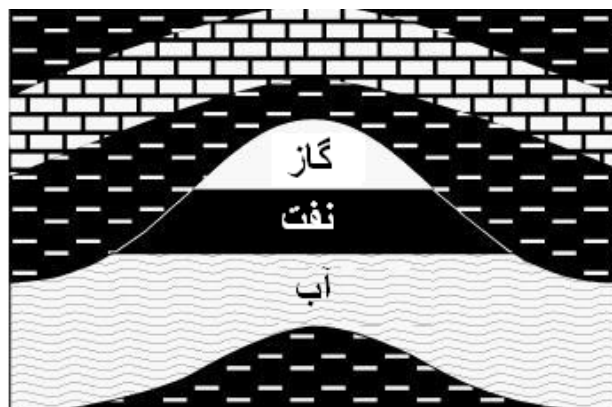
مطابق این فرضیه، در طی سالیان مدید این ماده آلی با گل‌ولای مخلوط گشته و در زیر لایه‌های سنگین رسوب دفن شده و تحت دما و فشار بالایی قرار گرفته‌است. بدین ترتیب جرم زیادی در زیر سنگ‌های رسوبی حاصل از گل مدفون شده‌است. در اثر تکرار این امر در دوره‌های مختلف در نهایت این ماده آلی انبوه در تحت فشار و دما و پاره‌ای واکنش‌های بیوژنیک (محصول فعالیت موجودات زنده)، به نفت خام اولیه تبدیل شده‌است. در اثر گذشت زمان و اعمال فشار و گرمای ناشی از طبقات و در نتیجه استمرار فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی، کیفیت نفت‌های اولیه ارتقا یافته و در نهایت به نفت خام قابل استفاده برای مصارف مختلف تبدیل شده‌است.

رسوبات تشکیل شده در منابع نفتی به دو صورت هستند:

۱- رسوبات و طبقات سنگی منفذ دار

۲- طبقات غیر قابل نفوذ

نفت تشکیل شده بین این دو طبقه قرار می‌گیرد:



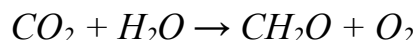
شکل ۱،۱ چگونگی استقرار نفت در لایه‌های زیرزمینی

مخازن نفت خام

برای تشکیل مخازن نفت سه شرط لازم است: یک سنگ منبع (source rock) غنی از ماده هیدروکربنی که در عمق کافی قرار داشته تا در اثر گرمای زیرزمینی به صورت نفت پخته شود. یک سنگ مخزن (reservoir rock) متخلخل و نفوذپذیر برای تجمع نفت و یک سنگ پوششی (cap rock) یا سازوکاری مشابه که مانع از فرار نفت به سطح زمین شود. در این مخازن سیال به صورت سه لایه شامل آب در پایین، نفت در وسط و گاز در بالا قرار می‌گیرد. از آنجا که هیدروکربن‌ها عموماً سبک‌تر از سنگ یا آب هستند اغلب آن‌ها از طریق لایه‌های سنگی مجاور به سمت بالا فرار کرده تا به سطح زمین رسیده یا در بین سنگ‌های متخلخل (به نام مخزن) و سنگ‌های نفوذناپذیر به دام بیافتند.

۳.۲.۱ انرژی نفت

با توجه به روند تکوین نفت، انرژی موجود در نفتی که ما امروزه از آن استفاده می‌کنیم سال‌ها پیش به صورت انرژی خورشیدی در طی فرآیند فتوسنتز ذخیره شده بود. در طی فرآیند فتوسنتز با اعمال انرژی کم دی‌اکسید کربن و آب به هیدرات کربن (مانند گلوکز) با انرژی زیاد تبدیل می‌گردد.



در این موازنه CH_2O کربوهیدراتی مانند گلوکز است. این انرژی می‌تواند توسط موجودات زنده برای عمل تنفس استفاده شده و در اثر فرآیند معکوس (بازدم)، کربوهیدرات‌ها مجدداً به دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند.

شیل‌ها نفتی (oil shales)

هر سنگی که دارای خلل متصل به هم باشد (shale) را می‌توان سنگ مخزن محسوب کرد. سنگ‌های مخزن بطور عمده مشتمل بر سنگ‌های رسوبی و دگرگون نشده‌ای مانند سنگ آهک، دولومیت و ماسه سنگ هستند. شیل‌ها ممکن است محدود به مخزن باشند و یا این‌که به مراتب فراتر از مخزن توسعه یابند.

بخش بزرگی از نفت جهان در منابع غیر معمول نظیر شیل‌های نفتی وجود دارد. شیل‌های نفتی گروه متنوعی از سنگ‌ها هستند که دارای مواد آلی بوده که می‌توان به وسیله اعمال حرارت (فرآیند تبخیر) آن‌ها را استخراج کرد. مقدار نفتی که می‌توان از شیل‌ها استخراج کرد از حدود چهار تا بیش از ۵۰ درصد وزن سنگ در تغییر است (یعنی حدود ۵۰ تا ۷۰۰ لیتر از هر تن سنگ).

از حدود ۴۰۰۰ سال پیش از میلاد مسیح نفت به عنوان سوخت برای ایجاد آتش و روشنایی و همچنین از قیر آن برای آب بندی کشتی‌ها و ساختمان‌ها استفاده می‌شد. بر طبق تاریخ هرودوت در ساخت دیوارها و برج بابل از قیر استفاده شده بود. در الواح پارسی به استفاده از نفت در زمینه‌های پزشکی و روشنایی در بین طبقات بالای جامعه اشاره شده است. در جوامع دیگر نیز در زمینه‌های پزشکی نظیر درمان بیماری‌های جلدی، دندان درد و رماتیسم از نفت استفاده می‌شده است. در کتب مقدس و تاریخی اشاره شده است که کشتی نوح و گهواره حضرت موسی(ع) نیز به قیر اندود بوده است. بابلی‌ها از قیر به عنوان ماده قابل احتراق در چراغ‌ها و تهیه ساروج به منظور آب‌بندی سدها و همچنین استحکام جاده‌ها استفاده می‌کرده‌اند. اولین چاه نفت در سال ۱۸۵۳ در لهستان حفر شد. در دهه ۱۸۵۰ میلادی نیز فرآیند تولید نفت سفید از نفت خام ابداع شد.

سابقه استفاده از نفت در ایران به حدود ۴۰۰۰ سال پیش می‌رسد. ایرانیان باستان به عنوان مواد سوختی و قیراندود کردن کشتی‌ها، ساختمان‌ها و پشت بام‌ها از این مواد استفاده می‌کردند. در جنگ نادر شاه با سپاهیان هند ایرانیان قیر را آتش زده و برای ترساندن لشکر روبرو مورد استفاده قرار دادند. در بعضی از آتشکده‌های ایران باستان برای افروختن آتش مقدس از گاز طبیعی استفاده شده و بر اساس یک گزارش تاریخی در حوالی باکو شخصی چاه نفتی داشته که از فروش آن امرار معاش می‌کرده است.

از سال ۱۹۰۸، پس از هفت سال بررسی مکتشفین، با کشف نفت در مسجدسلیمان، واقع در دامنه کوه های زاگرس، صنعت نفت ایران نیز پا به عرصه وجود گذاشت.

امروزه نفت از نظر اقتصادی، سیاسی، اجتماعی و فناوری اهمیت زیادی دارد. بیشتر اهمیت نفت پس از رواج موتورهای درون‌سوز ایجاد شد، به طوری که امروزه بیش از ۹۰٪ سوخت مورد نیاز خودروها از نفت به دست می‌آید.



شکل ۲،۱ - یک چاه نفت قدیمی (۱۹۲۲، اوکلاهما)

۷،۲،۱ اکتشاف و استخراج نفت خام

در گذشته از روش‌های متفاوتی برای اکتشاف نفت استفاده می‌شده‌است. در آمریکا برای کشف نفت به گور سرخ‌پوستان نقب می‌زدند. در یک روش نفت‌یابی دیگر، شخصی کلاهی کهنه را بر سر گذاشته و می‌دوید تا اینکه کلاه می‌افتاد و وی آن محل را حفاری می‌کرد. پس از آن حفاران برای کشف نفت در بستر رودخانه‌ها به جستجو پرداختند و آنگاه بررسی تاق‌دیس‌ها یکی از راه‌های موثر کشف نفت شد.

در اوایل قرن بیستم روش اکتشاف نفت بر مبنای نقشه برداری سطحی تاق‌دیس‌ها بود. در میانه دهه ۱۹۲۰، استفاده از روش‌های ژئوفیزیکی، اکتشاف نفت را وارد مرحله تازه‌ای نمود.

منابع نفت خام می‌تواند در زمین یا دریا، از طریق شواهد زمین‌شناسی (یافتن سنگ‌های نفتی) یا بررسی اثرات مغناطیسی و مشاهده و عکس‌برداری از طریق هواپیما، در مناطق فاقد پوشش گیاهی، و سپس بررسی پستی و بلندی‌های منطقه، نقشه‌برداری از محل، آزمایش نمونه‌های سطحی، کشف شود. سپس با استفاده از روش ثقل‌سنجی (ایجاد زلزله مصنوعی) و ثبت اثرات آن به وجود نفت خام پی می‌برند. امروزه با

وجود کامپیوتر، استفاده از ماهواره و روش‌های سنجش از راه دور چندبعدی و همچنین روش‌های ژئوفیزیکی و ژئوشیمیایی سطحی ابزارهای مناسبی محسوب می‌شوند.

در قدم بعد به کمک مته‌های دوآر چاه را حفر می‌کنند تا به لایه‌های نفتی برسند. در اثر فشار گاز موجود در چاه، مخلوط گاز و نفت گاه با فشار ۴۵۰ psi (حدود ۳۰ اتمسفر) خارج گشته و به مخازن تحت فشار محیط ارسال شده و آن‌گاه برای پالایشگاه‌ها یا کشتی‌ها پمپ می‌شود. معمولاً حدود ۲۰٪ نفت خام از طریق فشار طبیعی چاه قابل استخراج است (natural lift). برخی از چاه‌های نفت خاورمیانه به مدت زیادی می‌توانند با فشار طبیعی خود تولید داشته‌باشند. در بسیاری از چاه‌ها پس از مدتی فشار چاه افت کرده و برای ادامه استخراج به روش مصنوعی عمل می‌شود (artificial lift) تا به کمک پمپ‌های مکانیکی نفت از چاه خارج شود. ولی در طول زمان این روش تقویت اولیه تضعیف شده و روش‌های ثانویه‌ای باید به کار گرفته‌شود که می‌توان به تزریق آب مایع داغ اشاره کرد. در نهایت می‌توان به طریق ثالث با تزریق بخار آب، دی‌اکسیدکربن، گاز، الکل و دیگر مواد شیمیایی به چاه، یا ایجاد احتراق به منظور افزایش فشار چاه و در نتیجه ظرفیت تولید آن‌ها عمل کرد. در ایالات متحده حدود ۴۰٪ نفت به طریق اولیه، ۵۰٪ آن به طریق ثانویه و ۱۰٪ باقیمانده به طریق ثالث استخراج می‌شود. تولید نفت از شن‌ها و شیل‌های نفتی مستلزم معدن‌کاری این مواد و سپس گرمایش آن‌ها در مخزن یا از طریق تزریق مایعات گرم به داخل آن‌ها و سپس تخلیه این مایع که از نفت اشباع شده می‌باشد.



شکل ۳،۱ حفاری چاه نفت

چاه نفت عبارت است از حفره‌های استوانه‌ای که در زمین برای اکتشاف، بهره برداری و ... منابع نفتی ایجاد شده و ممکن است به صورت عمودی یا مایل بر سطح زمین باشد. پس از اطمینان از اینکه لایه‌های اعماق زمین مناسب ایجاد نفت‌گیر هستند و در صورتی که ذخیره هیدروکربن‌های آن قابل ملاحظه باشد، محل حفر چاه را با علامت بر روی زمین مشخص کرده و دکل حفاری را در آن محل بر پا می‌کنند. عملیات جاده‌سازی از جاده اصلی تا سر چاه و کارگذاری یک لوله آب به منظور آبرسانی به دستگاه‌های حفاری نیز از اقدامات بعدی است. دستگاه حفاری قابل حمل بوده و دکل‌های بزرگ نیز از چندین قسمت تشکیل می‌شوند که به هنگام استفاده قطعات آن را به هم وصل می‌کنند^۱.

۱. انواع چاههای نفت :

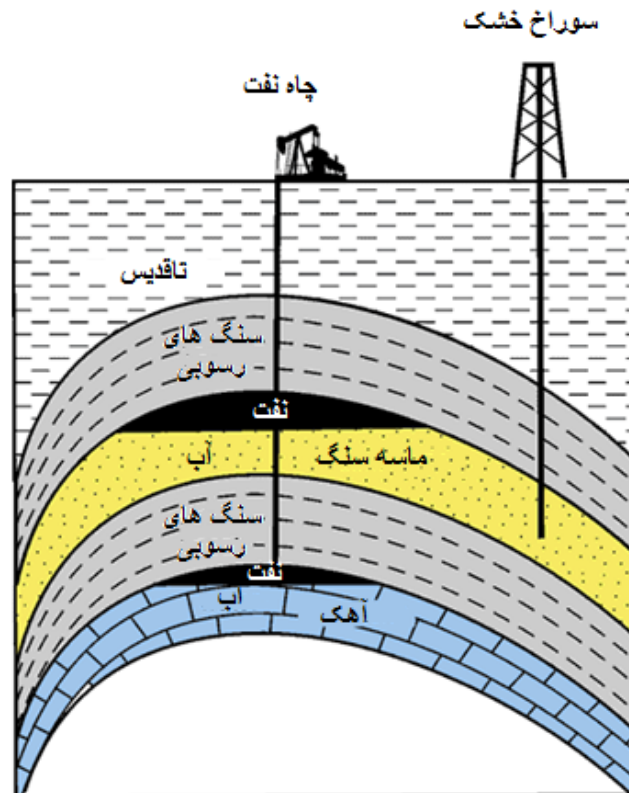
چاه اکتشافی : چاه اکتشافی اولین چاهی است که جهت کسب اطلاعات زمین شناسی و آگاهی از وضعیت نفت و گاز در ناحیه‌ای حفر می‌شود.

چاه توصیفی : آگاهی از مرزهای جانبی مخزن، تعیین مقدار ذخیره و چگونگی گسترش ذخیره مخزن با حفر چاه توصیفی مورد بررسی قرار می‌گیرد. چاههای توصیفی پس از حفر چاه اکتشافی و اطمینان از حضور ذخیره دارای قابلیت اقتصادی حفر می‌شود.

چاه مشاهده‌ای: چاههایی که به منظور مشاهده وضعیت دائم مخزن حفاری شود چاه مشاهده‌ای نامیده می‌شود. فشار مخزن، سطح آب و نفت، نسبت آب و نفت و ... از جمله مواردی است که با استفاده از چاههای مشاهده‌ای قابل بررسی و اندازه گیری است.

چاه جانشینی : چاه جانشینی در مواقعی که امکان بهره برداری از چاه قبلی وجود نداشته باشد مورد حفاری قرار می‌گیرد. برای مثال، حفاری چاه جانشینی در مجاور چاهی که به دلیل جاماندگی ابزار حفاری در آن متوقف شده باشد صورت می‌گیرد.

چاه توسعه‌ای : پس از حفاری چاههای اکتشافی و توصیفی و ضمن تایید ذخیره دارای قابلیت اقتصادی مخزن، اقدام به حفر چاههای توسعه‌ای می‌شود. استخراج نفت و گاز از مخزن بطور عمده توسط چاههای توسعه‌ای صورت می‌گیرد.



شکل ۳,۱ حفر چاه

۹,۲,۱ آنالیز نفت خام

عناصر موجود در کلیه نفت‌های خام تقریباً یکسان است، ولی وجود تفاوت‌های کوچک در ترکیب نفت‌ها می‌تواند اثرات عمده‌ای بر خواص فیزیکی و فرآیند لازم جهت تولید فرآورده‌های قابل فروش ایجاد کند. نفت خام، اساساً مخلوطی از هیدروکربن‌ها است (از اجزای سبک مثل متان تا مواد جامد آسفالتی محلول (آسفالت جزء مواد پلیمری است که وجود آن در سوخت مایع موجب تشکیل رسوب در مخزن و مجاری سوخت می‌شود)) و حتی عناصر غیر هیدروکربنی موجود در نفت خام نیز معمولاً به صورت مولکول‌های پیچیده‌ای هستند که خاصیت هیدروکربنی‌شان قوی است. در عین حال نفت خام حاوی مقادیر اندکی اکسیژن، گوگرد، نیتروژن، واندیم، نیکل و کروم،... به عنوان ناخالصی است.

مواد سازنده نفت از نظر نوع هیدروکربن و همچنین ناخالصی‌ها به محل و شرایط تشکیل آن بستگی دارد. مثلاً در بعضی نقاط در داخل نفت خام بیشتر هیدروکربن‌های حلقوی اشباع شده وجود داشته در حالی که در برخی نقاط دیگر بیشتر هیدروکربن‌های حلقوی اشباع نشده وجود دارد و گاه نیز درون نفت خام مخلوطی از انواع فوق مشاهده می‌شود. بنابراین مقدار درصد مواد تشکیل‌دهنده نفت خام از یک منبع نفت به منبع نفت دیگر متفاوت است.

۱۰,۲,۱ مواد تشکیل دهنده نفت خام

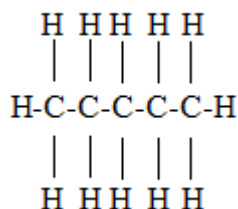
مواد تشکیل دهنده نفت خام عبارتند از: هیدروکربنها ، ترکیبات اکسیژن دار ، ترکیبات گوگرددار ، ترکیبات نیتروژن دار و مواد معدنی .

۱,۱۰,۲,۱ هیدروکربنها

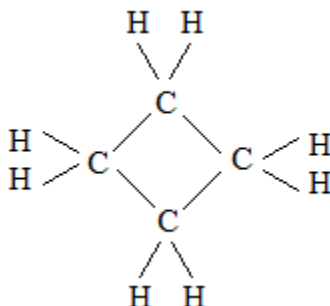
اکثر سوخت های مایع و گازی از هیدروکربنها تشکیل شده اند. به منظور آشنایی با هیدروکربنها ابتدا تعدادی اصطلاح آنها ذکر می شود:

هیدروکربن : ماده آلی است که از مولکول های کربن و هیدروژن تشکیل شده و از نظر ساختار مولکولی بر دو دسته است:

۱- **ساختار زنجیری (chain structure)** ، که در آنها دو اتم کربن واقع در دو انتهای مولکول هر کدام تنها با یک کربن دیگر پیوند دارند مثل:

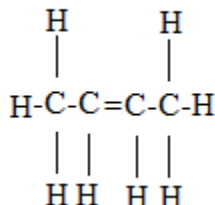


۲- **ساختار حلقوی (ring structure)**، که در آنها کلیه اتم های کربن حداقل با دو اتم کربن دیگر پیوند داشته و تشکیل یک حلقه بسته را می دهند؛ مثل:



هیدروکربن های اشباع شده : هیدروکربن هایی هستند که در آنها کلیه اتم های کربن دارای پیوند یگانه ای با هم هستند، مانند دو مثال فوق.

هیدروکربن‌های اشباع نشده : هیدروکربن‌هایی هستند که در آن‌ها برخی اتم‌های کربن دارای پیوند دوگانه یا سه گانه با هم هستند، مانند:



ایزومر (همپار) : هیدروکربن‌هایی را گویند که دارای تعداد اتم کربن و هیدروژن یکسان و ساختار متفاوتی هستند.

اعداد یونانی مورد استفاده در نام گذاری هیدروکربن ها : تعداد اتم‌های کربن با اعداد یونانی، مطابق جدول ۷،۱، مشخص می‌شود.

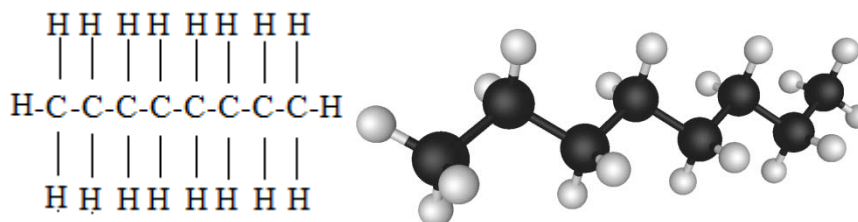
جدول ۷،۱ اعداد یونانی مورد استفاده در نام‌گذاری هیدروکربن‌ها

Deca	Nona	Octa	Hepta	Hexa	Panta	Buta	Propa	Etha	Metha
۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱

چون تعداد هیدروکربن‌های موجود در نفت نامحدود بوده و جداسازی کامل آن‌ها از هم بسیار مشکل است، لذا آن‌ها را در سه گروه کلی طبقه‌بندی می‌نمایند که عبارتند از هیدروکربن‌های: **پارافینی**، **نفتینی** و **آروماتیک**. علاوه بر این‌ها گروه‌های دیگری نیز به نام هیدروکربن‌های **اولفینی** و **دی‌اولفینی** وجود دارد، که در نتیجه فرآیند هیدروژن‌زدایی از پارافینی‌ها و نفتینی‌ها تشکیل می‌شوند.

- **پارافینی‌ها (آلکان‌ها):** فرمول عمومی پارافینی‌ها، $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ است. در هر مولکول آن‌ها معمولاً تعداد ۵ تا ۴۰ عدد اتم کربن وجود دارد. ساده‌ترین هیدروکربن پارافینی، متان (CH_4) است که سری هم رده متعاقب آن عبارتند از: اتان، پروپان، بوتان، پنتان، هگزان و اجزای سبک آن با حداکثر تعداد ۴ اتم کربن در شرایط اتمسفری گازی شکل هستند. پارافینی‌های از پنتان (C_5H_{12}) تا اکتان (C_8H_{18}) به صورت بنزین پالایش شده و پارافینی‌های از نونان (C_9H_{20}) تا هگزاکان ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) به گازوئیل و نفت سفید و پارافینی‌های سنگین‌تر از هگزاکان به نفت کوره و روغن روانکاری تبدیل می‌شوند. موم پارافینی دارای

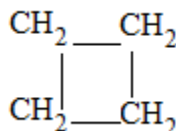
۲۵ اتم کربن بوده و در طی فرآیند کراکینگ به محصولات ارزشمندتری تبدیل می‌شود. مشخصه هیدروکربن‌های پارافینی، اتصال اتم‌های کربن به وسیله پیوندهای ساده است. سایر پیوندها نیز با اتم‌های هیدروژن، اشباع شده‌اند. این هیدروکربن‌ها بسیار پایدار بوده به طوری که تمامی این گروه به جز آن‌ها که چهار اتم کربن دارند تحت تاثیر قلیایی‌های غلیظ، اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اسید کربنیک و حتی اسیدهای با اکسیدکنندگی زیاد مثل اسید کرومیک قرار نمی‌گیرند. این هیدروکربن‌ها خوردگی و رسوب نداشته و در نتیجه ذخیره سازی آن‌ها راحت است. ارزش حرارتی این هیدروکربن‌ها بالا بوده و آلودگی کمی ایجاد می‌کنند. این هیدروکربن‌ها دارای ساختار زنجیری بوده و اشباع شده هستند. بر حسب قاعده، اسامی آن‌ها به ane ختم می‌شود.



اکتان C₈H₁₈ (کره‌های سیاه معرف مولکول‌های کربن و کره‌های سفید نشانگر مولکول‌های هیدروژن بوده و خطوط معرف پیوندهای تکی هستند).

پارافینی‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند: پارافینی‌های نرمال و ایزوپارافینی‌ها. در پارافینی‌های نرمال زنجیره مولکولی مستقیم و بدون انشعاب است ولی ایزوپارافینی‌ها که ایزومر پارافینی‌ها هستند دارای زنجیره غیرمستقیم و انشعاب دار هستند (یعنی برخی مولکول‌های کربن با بیش از دو مولکول کربن پیوند دارند). در نام‌گذاری ایزوپارافینی‌ها پیشوند ایزو به نام پارافینی که همان تعداد کربن را دارا است افزوده می‌شود؛ مثل ایزواکتان. در روش دیگر نام‌گذاری تعداد عامل متیل (CH₃) که به زنجیره مستقیم یک پارافینی افزوده می‌شود در ابتدای نام آن پارافینی آورده می‌شود؛ مثل تری‌متیل‌پنتان (یا به صورت دقیق تر ۲ و ۴ تری‌متیل-پنتان) که نام دیگر ایزواکتان است. در صورتی که تعداد اتم‌های کربن در مولکولی بیش از ۳ باشد، ممکن است چند هیدروکربن که دارای تعداد مساوی اتم‌های کربن و هیدروژن هستند از ساختارهای متفاوتی برخوردار باشند. علت این امر آن است که کربن زنجیره‌ای تک شاخه‌ای را تشکیل داده و ایزومرهایی به وجود می‌آورد که خواص آن‌ها به طور محسوسی با یکدیگر تفاوت دارند. به طور مثال، عدد اکتان موتور، در مورد اکتان نرمال مساوی ۱۷ و در مورد ایزواکتان (۲ و ۴ تری‌متیل‌پنتان) مساوی ۱۰۰ است.

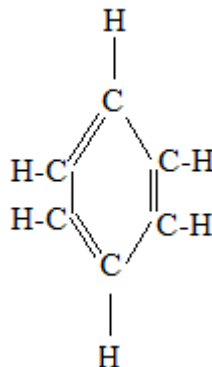
- **نفتینی ها (سیکلو آلکان ها):** هیدروکربن های سیکلوپارافینی ای که تمام پیوندهای آزاد اتم های کربن شان با هیدروژن اشباع شده اند را هیدروکربن های نفتینی می نامند (اگر دو کربن انتهای پارافینی ها به هم متصل شوند یک هیدروکربن نفتینی به وجود می آید). فرمول عمومی نفتینی ها ، C_nH_{2n} است. این هیدروکربن ها دارای ساختار حلقوی (متشکل از یک یا چند حلقه) بوده و چون اشباع شده هستند ، نظیر پارافینی ها ، بسیار پایدار بوده و خواصی مشابه با آن ها دارند؛ البته نقطه جوش آن ها بالاتر است. برای نام گذاری اسامی آن ها با Cyclo شروع می شود (در روش دیگر نام گذاری به انتهای عدد یونانی مشخص کننده تعداد کربن iene اضافه می شود). تعداد اتم های کربن نفتینی ها معمولاً ۴ تا ۹ عدد است. در نفت خام ، انواع بسیاری از نفتینی ها وجود دارد، ولی اغلب آن ها به صورت سیکلوپنتان و سیکلو هگزان هستند.



C₄H₈ سیکلوبوتان

- **آروماتیک ها:** گروه هیدروکربن های آروماتیکی (به معنای معطر)، از نظر شیمیایی و فیزیکی تفاوت بسیاری با پارافینی ها و نفتینی ها دارند. هیدروکربن های آروماتیکی ، حلقوی و اشباع نشده بوده، بوی تندی داشته و بسیار ناپایدار هستند. هیدروکربن های آروماتیکی به دو گروه تقسیم می شوند: ۱- **بنزن ها** با فرمول عمومی C_nH_{2n-6} (مثل بنزن C_6H_6) که سایر انواع آن از افزودن عامل متیل به کربن های حلقه بنزن به دست می آیند، مثل تولوئن و متیل بنزن و ۲- **نفتالین ها** با فرمول عمومی C_nH_{2n-12} که از به هم پیوستن دو حلقه بنزن به دست می آید (مثل نفتالین $C_{10}H_8$). سایر انواع آن از افزودن عامل متیل به کربن های حلقه نفتالین به دست می آیند مثل متیل نفتالین.

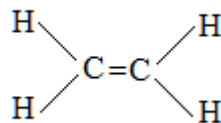
برخی هیدروکربن های آروماتیکی موجود در نفت خام عبارتند از: بنزن ، تولوئن، ارتو- زایلن ، متا- زایلن ، پارا- زایلن ، نفتالین و کومن .



بنزن C_6H_6

هیدروکربن‌های حلقوی ، چه نفتینی و چه آروماتیکی ، می‌توانند به جای بعضی از هیدروکربن‌های متصل به حلقه ، زنجیره‌های جانبی پارافینی را بپذیرند و تشکیل ساختار مختلط بدهند. این انواع مختلط ، بسیاری از مشخصات شیمیایی و فیزیکی ترکیب‌های مولد خود (هر دو) را دارا هستند .

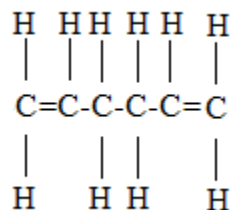
- **اولفینی‌ها (آلکن‌ها):** اولفین‌ها هیدروکربن‌های زنجیری اشباع نشده‌ای هستند که به طور طبیعی در نفت‌های خام وجود نداشته، بلکه در خلال فرآوری نفت (مثل فرآیند کراکینگ) تشکیل می‌شوند. فرمول عمومی اولفین‌ها C_nH_{2n} است. اولفین‌ها ناپایدار بوده و به سادگی با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک واکنش انجام می‌دهند. وجود اولفین‌ها در فرآورده نهایی معمولاً نامطلوب است، زیرا فعالیت پیوندهای دوگانه آن باعث می‌شود که ترکیبات اولفین‌دار آسان تر اکسیده و پلیمر (بسپارش) شوند. نام گذاری اولفین‌ها با افزودن پسوند ene یا ylene به انتهای عدد یونانی مشخص کننده تعداد کربن صورت می گیرد، مانند بوتن(بوتیلن) و اتن(اتیلن).



اتیلن C_2H_4

در برش‌های مربوط به گستره نقطه جوش بنزین ، وجود برخی اولفین‌ها مطلوب است، زیرا اولفین‌ها ، در مقایسه با ترکیبات پارافینی با تعداد اتم‌های کربن یکسان ، دارای اعداد اکتان پژوهشی (RON) بالاتری هستند.

- **دی‌اولفینی‌ها :** دی‌اولفین‌ها با فرمول عمومی C_nH_{2n-2} بسیار شبیه اولفین‌ها بوده و فقط دارای دو پیوند دوگانه بوده و به همین دلیل بسیار فعال هستند. دی‌اولفین‌ها هیدروکربن‌های زنجیری اشباع نشده‌ای هستند که با مولکول‌های اشباع نشده دیگر ترکیب و پلیمر شده و مولکول‌های سنگین صمغ مانندی را تشکیل می‌دهند. دی‌اولفین‌های مایع تنها در معدودی از سوخت‌های مایع تجاری وجود دارند. نام‌گذاری دی‌اولفین‌ها با افزودن پسوند diene به انتهای عدد یونانی مشخص‌کننده تعداد کربن صورت می‌گیرد، مانند بوتادین و هگزادین.



C_6H_{10} هگزادین

مقدار مولکول‌های یک نمونه نفتی در آزمایشگاه تعیین می‌شود. برای این کار مولکول‌ها در یک حلال حل شده، سپس در یک کروماتوگراف گازی از هم جدا شده، و در نهایت توسط یک آشکارساز مناسب، نظیر آشکارساز با یونش شعله یا طیف‌سنج جرمی میزان آن‌ها تعیین می‌شود. در مورد نفت خام میزان هیدروکربن‌ها مطابق جدول ۸،۱ است:

جدول ۸،۱ – ترکیب وزنی نفت خام

هیدروکربن	مقدار میانگین (%)	محدوده (%)
پارافینی	۳۰	۱۵ تا ۶۰
نفتینی	۴۹	۳۰ تا ۶۰
آروماتیک	۱۵	۳ تا ۳۰
آسفالت	۶	درصد باقیمانده

۲،۱۰،۲،۱ ترکیبات اکسیژن‌دار

مقدار درصد اکسیژن در نفت خام معمولاً از سه درصد بیشتر نبوده و اغلب در ساختمان مولکول‌های سنگین به حالت ترکیب یافت می‌شود. ترکیبات اکسیژن‌دار موجود در نفت شامل اسیدها و فنل‌ها می‌شود.

اسیدهای موجود در نفت بیشتر به صورت مشتقات سیکلوالکان یا نفتنینی است. ضمناً اسیدهای غیر حلقوی نیز به صورت اترسل وجود دارد که در حین عمل تصفیه در قسمت مربوط به پارافین ها جمع آوری می گردد .

۳,۱۰,۲,۱ ترکیبات گوگرددار

اغلب نفت های خام حاوی گوگرد آزاد محلول هستند که در اثر تبخیر کریستالیزه می گردد. گوگرد می تواند به صورت سولفور هیدروژن ، تیوفر مرکاپتان، دی سولفور ، سولفور کربن و سولفور کربنیل وجود داشته باشد. مقدار گوگرد در نفت بستگی به منطقه ای دارد که در آنجا نفت تشکیل گشته است. به عنوان مثال مقدار آن در نفت خام کویت ۲/۵ درصد و در نفت منطقه آغا جاری ایران ۱/۳۶ درصد است. خاصیت خوردگی نفت و بوی نامطبوع آن به علت وجود ترکیبات گوگرددار است .

۴,۱۰,۲,۱ ترکیبات نیتروژن دار

روغن های معدنی می توانند تا ۱/۵ درصد نیتروژن را به صورت ترکیبات آلی دارا باشند. این ترکیبات از نظر عامل نیتروژن به دو دسته تقسیم می گردند:

- نیتروژن در حلقه به صورت $N-H=$ (یعنی متصل به سه اتم) است و می توان ترکیباتی از قبیل پیرول ، اندول و کاربازول را نام برد.
- نیتروژن در حلقه بصورت N (یعنی متصل به دو اتم) شرکت نموده ، شامل موادی از قبیل پیریدین ، کینولین و ایزو کینولین می گردد. خاصیت قلیایی این ترکیبات بیشتر از ترکیبات دسته اول است. اغلب روغن های معدنی شامل نمک های آمونیوم اسیدهای نفتنینی است که به سادگی تجزیه می گردد .

۵,۱۰,۲,۱ ترکیبات فلزی

هرگاه مواد باقیمانده از تقطیر نفت را بسوزانند، مانند زغال از خود خاکستری باقی می گذارد که شامل برخی از ترکیبات فلزی است. این ترکیبات بیشتر مربوط به عناصری از قبیل سیلیس، آهن ، آلومینیوم ، کلسیم ، منیزیم ، نیکل و سدیم می گردد. ضمناً از آن جا که در خاکستر برخی از نفت ها و انادیم به دست می آید بدین ترتیب معمولاً آن را از نفت استخراج نموده و در صنایع فولادسازی مورد استفاده قرار می دهند. مقدار این فلز در حدود ۴۰۰ ppm یعنی ۴۰۰ گرم در هر تن است.

۱۱,۲,۱ موارد استعمال برخی از برش های نفتی حاصل از نفت خام

پس از عمل پالایش نفت خام و جداسازی هیدروکربن های مختلف، از آن ها در موارد گوناگونی استفاده می-شود. صنعت نفت شامل فرآیندهای جهانی در زمینه اکتشاف، استخراج، پالایش، انتقال (اغلب به کمک تانکرهای نفت یا خطوط لوله) و بازاریابی محصولات نفتی می شود. بیشترین حجم محصولات نفتی را سوخت (بنزین، گازوئیل،...) تشکیل داده و بقیه به صورت ماده خام در تولید بسیاری محصولات شیمیایی نظیر داروسازی، حلال ها، کودها، سموم و پلاستیک ها به کار می رود.

نفت در بسیاری از صنایع حیاتی است و برای بقای جهان صنعتی از اهمیت زیادی برخوردار بوده و برای ملتها یک مسئله حساس است. درصد زیادی از انرژی مصرفی جهان را نفت تشکیل می دهد (۳۲٪ در اروپا و آسیا، ۴۴٪ در آمریکای مرکزی و جنوبی، ۴۱٪ در افریقا، ۴۰٪ در آمریکای شمالی و ۵۳٪ در خاورمیانه). مصرف سالانه جهانی نفت در حدود ۳۰ میلیارد بشکه ($4/8 \text{ km}^3$) است.

ساختار شیمیایی نفت ناهمگن بوده و از هیدروکربن های با اندازه های مختلفی تشکیل شده است. در نتیجه در پالایشگاه هیدروکربن ها از طریق تقطیر از هم جدا شده و برای تولید محصولات مختلف تحت فرآیندهای شیمیایی دیگری قرار می گیرند.

۱۲,۲,۱ انواع مختلف نفت خام بر حسب A.P.I

- نفت سنگین با درجه A.P.I ۱۰ الی ۲۰
- نفت متوسط با درجه A.P.I ۲۰ الی ۳۰
- نفت سبک با درجه A.P.I بیش از ۳۰

وزن ویژه نفت ها بستگی به ماهیت هیدروکربن های مختلف آن دارد. هر چه مقدار گاز محلول در نفت بیشتر باشد، چگالی آن کمتر خواهد بود. بنابراین پارافین ها دارای پایین ترین چگالی، نفتینی ها چگالی کمی بالاتر و آروماتیک ها بالاترین چگالی را دارند.



شکل ۴,۱ یک پالایشگاه نفت

۱۳,۲,۱ پالایش نفت خام

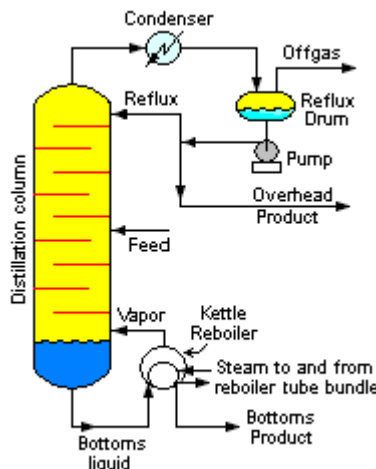
از تصفیه یا پالایش نفت خام می‌توان فرآورده‌های زیادی را به دست آورد، که قابل فروش در بازار باشند. تمیز کردن و به دست آوردن محصولات نفتی در طی یک عملیات خاص را **پالایش نفت خام** گویند. نفت خام حاصل از چاه دارای مواد نامطلوبی از قبیل آب و جامداتی مانند شن، قیر و گازهای متان و اتان است. عملیات پالایش دو مرحله است: ۱- عملیات فیزیکی (حذف ناخالصی‌ها و تقطیر)، ۲- عملیات شیمیایی (مثل کراکینگ و رفرمینگ). برای جداسازی مواد نامطلوب ابتدا آن‌ها را وارد مخازنی می‌کنند تا جامدات موجود در آن ته‌نشین شده و گازهای آن خارج شوند. سپس این نفت وارد **جداساز گریز از مرکزی** شده که نقش آن جدا کردن باقیمانده آب، گاز و جامدات معلق در آن است. برای حذف نمک‌های معدنی، نفت را با آب ولرم می‌شویند. آنگاه قسمتی از نفت توسط لوله به پالایشگاه فرستاده شده و بقیه جهت صدور به بنادر پمپ می‌شود.

۱,۱۳,۲,۱ تقطیر

نخستین گام در پالایش نفت خام عمل تقطیر است. اعمال حرارت زیاد در هنگام تقطیر باعث تجزیه و شکافته شدن مولکول‌های نفت شده و اشکالاتی را در ادامه پالایش نفت به وجود می‌آورد که از عواقب آن، ضایع شدن مواد و افزایش هزینه را می‌توان نام برد.

برای تفکیک برش‌های تشکیل‌دهنده نفت خام ، عملیات فیزیکی و شیمیایی متعددی بر روی آن به عمل می‌آورند تا فرآورده‌های مورد نیاز را تولید نمایند. مهمترین بخش این فرآیند **تقطیر جزء به جزء** نفت است که در **برج تقطیر** صورت می‌گیرد. تقطیر جزء به جزء عبارت است از یک سری عملیات تبخیر و سرمایش است که در سینی‌های یک برج استوانه‌ای شکل صورت می‌گیرد. مایعات خالص در فشار محیط ، در دمایی متناسب با این فشار به جوش می‌آیند ولی اجزای مخلوط چند مایع در دمایی به جوش می‌آیند که طی آن حاصل جمع فشارهای جزئی اجزای تشکیل دهنده مخلوط برابر فشار محیط می‌گردد.

در نقطه جوش سیال ، فازهای بخار و مایع آن با هم در حال تعادل هستند. اگر فشار کاهش یابد، تبخیر صورت می‌گیرد و در حالت معکوس ، تقطیر اتفاق می‌افتد. از فشار بخار برای محاسبه ترکیب گازهای مخلوط در حالت تعادل استفاده می‌شود. وقتی که اجزا تشکیل دهنده یک محلول در برج تقطیر بطور دائم جدا می‌شوند بخارهایی که به سمت بالا حرکت می‌کنند، با ترکیبات فرارتر مایع برگشت‌کننده که به سمت پایین سرازیر است برخورد کرده و غلیظ‌تر می‌شوند .

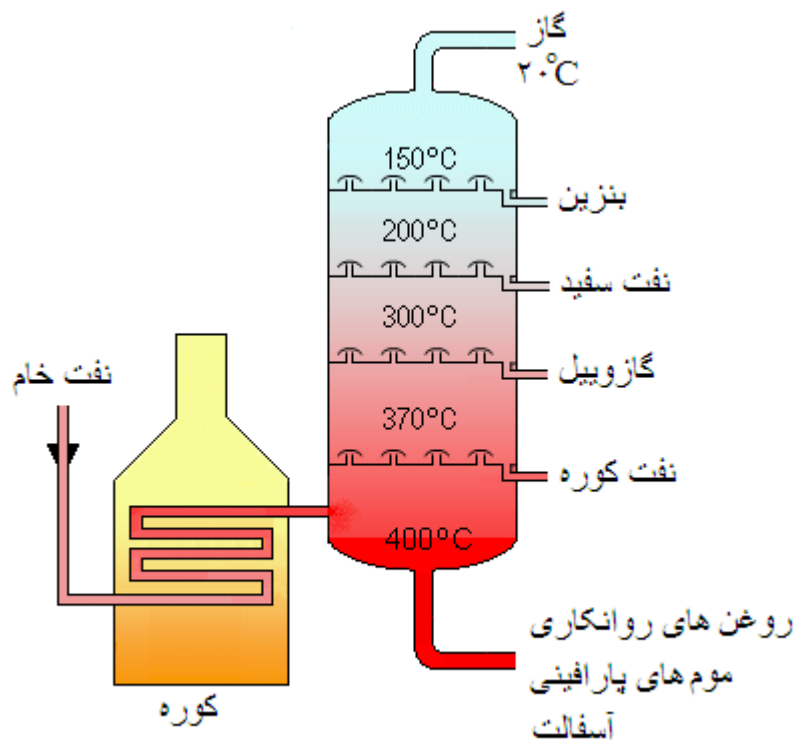


شکل ۵.۱ طرحواره برج تقطیر

فرآیند تقطیر جزء به جزء

تقطیر جزء به جزء در برج (ستون) تقطیر انجام می‌گیرد. فرآیند به این ترتیب است که بخارات تولید شده، در برج تقطیر از پایین به بالا حرکت کرده و با فاز مایعی که از چگالش بخارات مرحله قبلی در طول برج تولید شده و به طرف پایین جریان دارند، تماس می‌یابد تا به این ترتیب بین فاز گاز و مایع تماس کاملی برقرار شود. دمای هر سینی از سینی پایینی خود کمتر است. در برج تقطیر ، دما از پایین به بالا کاهش می‌یابد. بخارهایی که نقطه چگالش آن‌ها ، مساوی دمای سینی است به مایع تبدیل شده و روی آن جمع می‌گردد و به روی سینی پایینی می‌ریزد. در نتیجه این عمل فاز بخاری که غنی از اجزای سبک است، از بالای ستون خارج

شده و فاز مایعی که غنی از اجزای سنگین است از پایین جمع‌آوری می‌گردد. در کندانسورها، بخارهای خارج شده از قسمت بالای برج به مایع تبدیل شده و به عنوان محصول جمع‌آوری می‌گردد. معمولاً مقداری از این مایع جمع‌آوری شده جهت کنترل دمای برج تقطیر به عنوان مایع برگشتی به داخل آن باز می‌گردد.



شکل ۶،۱ طرحواره نحوه عملکرد برج تقطیر

۲،۱۳،۲،۱ کراکینگ و هیدروکراکینگ کاتالیزوری

نفت‌گاز حاصل از واحدهای تقطیر اتمسفری و تقطیر در خلاء و کک‌سازی به عنوان خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیزوری و/یا هیدروکراکینگ به کار می‌رود. این واحدها مولکول‌های سنگین را شکافته و آن‌ها را به مواد با ارزش‌تری مانند بنزین، سوخت جت و نفت کوره سبک تبدیل می‌کنند. فرآورده‌های اشباع‌نشده واحد کراکینگ، در ابتدا اشباع شده و سپس با افزایش هیدروژن در واحد تبدیل (رفرمینگ) و یا واحد پالایش، کیفیت بهتری پیدا می‌کنند. فرآورده‌های واحد هیدروکراکینگ، اشباع‌شده هستند.

نیاز اتومبیل‌های امروزی به بنزین‌های با عدد اکتان بالا ، عاملی برای استفاده از رفرمینگ(اصلاح) کاتالیزوری است. در اصلاح کاتالیزوری ، تغییر در نقطه جوش ماده‌ای که از این واحد می‌گذرد نسبتاً کم است، زیرا مولکول‌های هیدروکربن شکسته نشده، بلکه ساختار آن‌ها بازآرایی می‌شود تا آروماتیک‌های با عدد اکتان بالا تولید شوند. منابع خوراک واحد رفرمینگ کاتالیزوری عبارتند از:

بنزین‌های سنگین تقطیر مستقیم (HSR) و نفت سنگین حاصل از واحدهای برج تقطیر نفت خام ، کک سازی و کراکینگ. فرآورده‌های حاصل از اصلاح کاتالیزوری برای فروش به عنوان بنزین معمولی و بنزین سوپر با هم مخلوط می‌شوند.

عدد اکتان بنزین‌های سبک (LSR) را می‌توان با استفاده از فرآیند همپارش که طی آن پارافین‌های نرمال به همپارهایشان تبدیل می‌شوند، بهبود بخشید.

۱۴,۲,۱ پالایشگاه نفت



شکل ۷,۱ نمایشی از یک پالایشگاه نفت

پالایشگاه نفت یک واحد صنعتی است که در آن نفت خام به مواد مفیدتری مانند سوخت جت، سوخت دیزل(گازوئیل)، بنزین، آسفالت، گاز مایع (LPG) و بسیاری از فرآورده‌های نفتی دیگر تبدیل می‌گردد. پالایشگاه‌های نفت واحدهای صنعتی بزرگ و پیچیده‌ای هستند که واحدهای مختلف آن توسط مسیرهای لوله-کشی متعددی به هم پیوند داده می‌شوند.

نفت خام یا فرآوری نشده چندان مفید نبوده و کاربرد چندانی ندارد. در گذشته نفت شیرین (با لزجت و گوگرد کم) در وسایل محرکه با سیال عامل بخار به صورت تصفیه نشده به کار برده می‌شد، ولی گازها و سایر محلول‌های سبک‌تر آن معمولاً داخل مخزن سوخت جمع شده و باعث بروز انفجار می‌گردید. همچنین از نفت برای تولید محصولات دیگر مانند پلاستیک، فوم‌ها و ... استفاده می‌شود و بنابراین نفت خام باید حتماً مورد پالایش قرار گیرد. در یک پالایشگاه مدرن نفتی، در طی فرآیندهای پیچیده و انرژی‌بر، هیدروکربن‌های سنگین و اجزای گازی سبک به مواد با ارزش‌تری تبدیل می‌شوند. نفت به خاطر دارا بودن هیدروکربن‌های با وزن و طول مختلف مانند پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، نفتین‌ها و ... می‌تواند در موارد متعددی مورد استفاده قرار گیرد. هیدروکربن‌ها مولکول‌هایی با طول‌های متفاوت هستند که تنها از هیدروژن و کربن تشکیل شده و ساختارهای مختلف به آنها خواص متفاوتی می‌دهد. پالایش نفت در واقع عبارت از جداکردن و بالابردن درجه خلوص اجزا تشکیل دهنده نفت از هم است. پس از جداسازی و خلوص اجزا می‌توان ماده روغن‌کاری یا سوخت را به طور مستقیم روانه بازار مصرف کرد. با ترکیب مولکول‌های کوچک‌تر مانند ایزوبوتان و پروپیلن و یا بوتیلن می‌توان طی فرآیندهایی سوخت با اکتان موردنظر را تهیه نمود. همچنین درجه اکتان بنزین را می‌توان طی فرآیند بهسازی توسط کاتالیزور بهبود بخشید به طوری که طی آن هیدروژن از هیدروکربن جدا شده و هیدروکربن آروماتیکی تشکیل می‌گردد که درجه اکتان بسیار بالاتری دارد. تولیدات میانی برج تقطیر را می‌توان طی فرآیندهای کراکینگ حرارتی، هیدروکراکینگ و یا کراکینگ کاتالیزوری به محصولات سبک‌تری تبدیل نمود. مرحله‌نهایی در تولید بنزین، ترکیب هیدروکربن‌های مختلف با اعداد اکتان متفاوت است تا مشخصات محصول موردنظر حاصل شود. معمولاً ظرفیت پالایشگاه‌های بزرگ از صدهزار تا چند صدهزار بشکه نفت در روز است. به دلیل ظرفیت بالای مورد نیاز، بسیاری از پالایشگاه‌ها همواره برای مدت طولانی، از چندین ماه تا چندین سال، به صورت پیوسته کار می‌کنند.

برای تولید محصولات پالایشگاهی نفت خام سبک مطلوب‌تر است ولی از آنجا که منابع آن در جهان محدودتر است، لازم است در پالایشگاه‌ها روش‌ها و فرآیندهای پیچیده‌تر و گران‌تری را در نظر بگیرند که بتواند با استفاده از نفت خام سنگین نیز محصولات لازم را تولید کند. از آنجا که نفت سنگین کربن بیشتری داشته و هیدروژن آن ناکافی است لذا این فرآیندها معمولاً مستلزم حذف کربن و افزایش هیدروژن به مولکول‌ها است. این امر با بهره‌گیری از فرآیند کراکینگ کاتالیزوری سیال صورت می‌گیرد تا مولکول‌های پیچیده‌تر و درازتر نفت به مولکول‌های ساده‌تر و کوتاه‌تری تبدیل شوند.

بسته به نوع خوراکی که پالایشگاه‌های نفت بر مبنای آن طراحی شده‌اند از پیچیدگی‌های متفاوتی برخوردار بوده و بر اساس آن میزان و نوع محصولات متفاوتی را تولید می‌کنند. میزان سرمایه‌گذاری برای احداث یک پالایشگاه با پیچیدگی متوسط بین ۱۸ تا ۱۹ هزار دلار به ازای هر بشکه ظرفیت پالایش است که با افزایش درجه پیچیدگی گاه به ۲۴ تا ۲۵ هزار دلار در هر بشکه نیز می‌رسد.

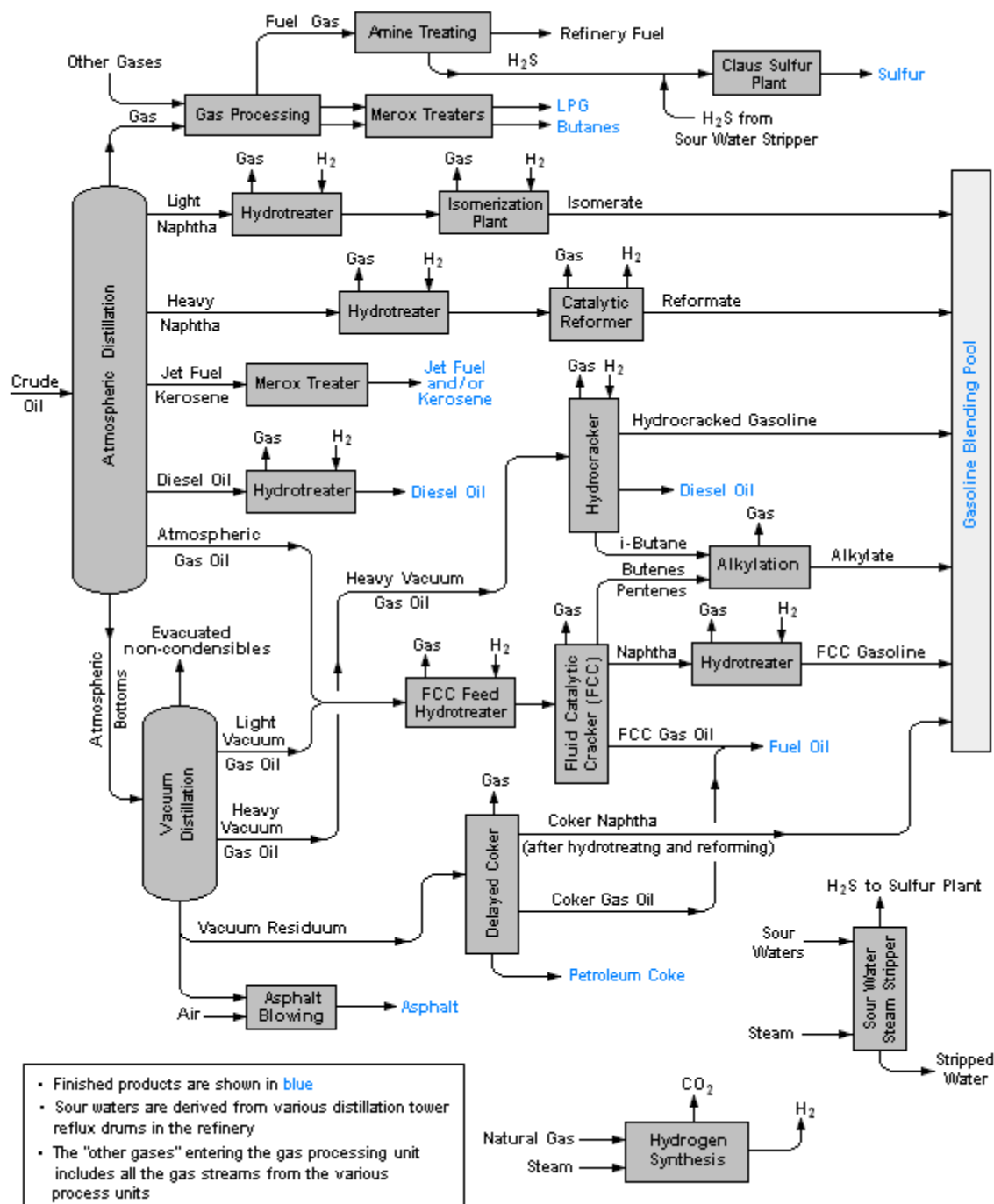
از محصولات عمده پالایشگاه می‌توان به آسفالت، گاز مایع نفتی (LPG)، گازوییل، روغن‌های روانکاری، نفتا، واکس پارافین، بنزین، قیر و سوخت موتور جت اشاره کرد

در شکل زیر فرآیندهای معمول در یک پالایشگاه نفت نشان داده شده‌است.

۱۵,۲,۱ سوخت‌های حاصل از پالایش نفت خام

پس از استخراج نفت خام آن را از طریق لوله یا راه‌های دیگر به پالایشگاه حمل می‌کنند تا در آنجا پالایش شده و به ترکیبات مفید و قابل استفاده تبدیل شود. همان گونه که گفته شد نفت خام مخلوطی از هیدروکربن‌های مختلف است که در هم حل شده‌اند و برای استفاده باید از هم تفکیک گردند.

تفکیک نفت خام در دو مرحله صورت می‌گیرد: ابتدا تفکیک جزء به جزء کل نفت خام در فشار اتمسفر، و سپس ارسال باقیمانده دیرجوش این مرحله به دستگاه تفکیک دیگری که تحت خلا شدید عمل می‌کند. بنابراین، نفت خام پس از اعمال حرارت در کوره، در برج تقطیر اتمسفری به فرآورده‌های مختلف مثل مثل گازهای متان، اتان، پروپان و بوتان، نفتای سبک، نفتای سنگین، نفت سفید، نفت گاز یا گازوییل و... به همراه مقادیری پسماند خام برج تقطیر اتمسفری تفکیک می‌شود. در برج تقطیر در خلا نیز پسماند برج تقطیر اتمسفری به نفت گاز خلا و پسماند برج تقطیر در خلا تفکیک می‌شود. عموماً نفت گاز سبک، نفت گاز اتمسفری و نفت گاز خلا برای تولید بنزین، سوخت هواپیما و سوخت دیزل به واحد هیدروکراکینگ یا کراکینگ کاتالیزوری فرستاده می‌شود. پسماند برج خلا را نیز می‌توان به منظور تولید نفت کوره سنگین، خوراک واحد کراکینگ و ماده خام روغن‌های روانکاری، در واحدهای گرانروی‌شکن، کک‌سازی یا آسفالت‌زدایی پالایش کرد. پسماند نفت خام‌های آسفالتی را می‌توان برای تولید آسفالت مورد مصرف در جاده سازی و یا پشت‌بام، مورد عملیات پالایش بیشتری قرار دارد.



شکل ۸,۱ فرآیندهای معمول در یک پالایشگاه نفت

به طور کلی سوخت نفت (fuel oil) شامل هر سوختی می‌شود که در کوره یا دیگ‌بخار برای تولید گرما و در موتور برای تولید توان سوخته و نفت‌هایی که نقطه روشنی آن تقریباً 40°C بوده یا نفت‌هایی که از طریق فتیله می‌سوزند را شامل نمی‌شود. بر این اساس گازوئیل نیز جزء این سوخت‌ها است. سوخت نفت زنجیره طولی از هیدروکربن‌ها را تشکیل می‌دهد و بیشتر شامل هیدروکربن‌های پارافینی، نفتینی و آروماتیک است. در بین عموم، واژه انگلیسی fuel oil به سوخت‌هایی گفته می‌شود که سنگین‌ترین سوخت‌های تجاری محسوب می‌شوند که از نفت خام حاصل می‌شود (یعنی همان نفت کوره).

بر اساس طبقه‌بندی ASTM، برای سوخت‌های نفتی شش گروه ۱ تا ۶ وجود دارد. این طبقه‌بندی بر اساس نحوه پالایش و احتراق این سوخت‌ها است. با افزایش شماره گروه (کلاس)، نقطه جوش، ویسکوزیته و طول زنجیر هیدروکربن افزایش می‌یابد ولی معمولاً قیمت آن کمتر می‌شود.

سوخت نفتی شماره ۱: سوخت فرّاری است که در مشعل‌های تبخیری نوع pot استفاده می‌شود. این سوخت برشی از نفت سفید است که نقطه جوش آن بلافاصله بعد از برش نفتای سنگین مورد استفاده در بنزین است.

سوخت نفتی شماره ۲: از این سوخت در گرمایش منازل استفاده می‌شود. کامیون‌ها و برخی سواری‌ها از سوخت دیزلی مشابه و محدوده عدد ستانی که کیفیت اشتعال سوخت را تعریف می‌کند بهره می‌گیرند. استفاده از واژه گازوئیل (gas oil) بر اساس فرآیند تقطیر است زیرا برای تولید آن ابتدا نفت خام به گاز تبدیل شده و سپس چگالیده می‌شود.

سوخت نفتی شماره ۳: از این سوخت در مشعل‌هایی که به سوخت با گرانروی پایین نیاز دارند استفاده می‌شود. از اواسط قرن بیستم، با توجه به این که ASTM این گروه را در گروه ۲ ادغام کرده کمتر از این واژه استفاده می‌شود.

سوخت نفتی شماره ۴: یک سوخت تجاری است که در مشعل‌هایی به کار می‌رود که بدون پیش‌گرم‌کن هستند. این سوخت از برش گازوئیل سنگین قابل حصول است.

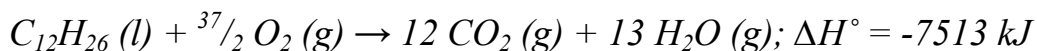
سوخت نفتی شماره ۵: یک سوخت نفتی مورد استفاده در صنعت برای گرمایش بوده که جزء پسماند فرآیند تقطیر محسوب می‌شود. لازم است برای اتمیزه شدن مناسب در مشعل، این سوخت در محدوده 77°C تا 104°C پیش‌گرم شود. این سوخت از برش گازوئیل سنگین قابل حصول بوده یا می‌توان آن را به صورت ممزوج نفت پسماند با مقدار کافی از نفت شماره ۲ به دست آورد به طوری که ویسکوزیته محصول به گونه‌ای شود که بتوان آن را بدون پیش‌گرمایش پمپ کرد.

سوخت نفتی شماره ۶: یک سوخت نفتی پسماند است که مستلزم پیش‌گرمایش در محدوده 104°C تا 127°C است. منظور از پسماند بقایای موادی است که پس از جدایی برش‌های ارزشمندتر نفت خام بر جای می‌ماند. ممکن است پسماند حاوی ناخالصی‌های نامطلوبی مثل ۲٪ آب و نیم درصد مواد معدنی باشد.

۲,۱۵,۲,۱ نفت سفید

نفت سفید (kerosene) مایعی بیرنگ و کمی سنگین تر از بنزین است که بوی مخصوص آن پس از تبخیر شدن از بین می رود. از آغاز پیدایش صنعت نفت تا حدود ۵۰ سال پیش نفت سفید، مهم ترین فرآورده نفتی بود. ابتدا از این سوخت به عنوان روغن چراغ استفاده می شد که هنوز هم در مواردی برای تولید روشنائی به کار می رود. نفت سفید، برشی از نفت خام است که از طریق تقطیر جزء به جزء نفت خام در گستره دمای ۱۵۰ الی ۲۷۵ درجه سلسیوس به دست آمده و سنگینی ویژه آن بین ۰/۷۸۰ تا ۰/۸۱ است. در ترکیب نفت خام هیدروکربن های با ۶ الی ۱۶ اتم کربن موجود بوده و قسمت اعظم آن شامل هیدروکربن هایی است که مولکول آن ها دارای ۱۱ تا ۱۵ اتم کربن است. بسته به وزن ویژه نفت خام سوخت معادل آن را می توان "دکان" ($C_{10}H_{22}$) یا "دودکان" ($C_{12}H_{26}$) در نظر گرفت. خاصیت انفجاری نفت سفید از بنزین شدیدتر بوده و در موتورها در نسبت تراکم های بالاتر از ۴/۲ استفاده نمی شود. ارزش حرارتی نفت سفید مشابه گازوییل و در حدود ۴۳ MJ/kg (ارزش حرارتی پایین) است. نقطه روشنی نفت سفید بین ۳۷ °C تا ۶۵ °C و دمای خوداشتعالی آن ۲۲۰ °C است.

معادله واکنش دودکان با اکسیژن عبارت است از:



۱,۲,۱۵,۲,۱ موارد کاربرد نفت سفید

- **روشنائی:** از نفت سفید جهت روشنائی و گرمایش (بیشتر در مصارف خانگی) استفاده می شود. چون نقطه روشنی نفت سفید بالاتر از ۳۵ درجه سلسیوس است لذا ذخیره سازی آن خطر آتش سوزی زیادی ندارد.
- **سوخت:** نفت سفید سوخت برخی از تراکتورها و ماشین های مورد استفاده در کشاورزی، موتور قایق های کوچک، هواپیماهای جت و برخی راکت ها است. در تراکتورهای نفتی استارت موتور به کمک بنزین بوده و پس از گرم شدن موتور سوخت آن به نفت تبدیل می شود. گردش گازهای اگزوز در اطراف لوله ورودی موجب گرمایش و تبخیر نفت سفید می شود. نحوه استارت موتور قایق ساخت شرکت های یاماها، سوزوکی و توهاتسو نیز مشابه با تراکتورها است. در مرحله اول راکت ساترن ۵ از واکنش اکسیژن مایع با نفت سفید استفاده شد (توان رانش حاصل ۱۶۲ گیگاوات (۲۱۷ میلیون اسب بخار) بود).
- **ماده افزودنی:** از نفت سفید به عنوان ماده افزودنی گازوییل استفاده می شود تا در هوای سرد از سفت شدن گازوییل جلوگیری شود.
- **سایر مصارف:** از نفت سفید در مواد ضد آفت، برخی حشره کش ها، گندزدایی آبگیرها از وجود پشه، دفع شپش از موی سر (البته این کار دردناک و با توجه به زدودن چربی طبیعی پوست دارای احتمال خطر

است)، در کریستالوگرافی اشعه X به منظور حفاظت از کریستال‌ها در برابر کدر شدن در اثر تماس با هوا، حلال (در مورد چسب، موم شمع)، تمیز کردن زنجیر دوجرخه و موتورسیکلت در قبل از روغنکاری مجدد، سیال روانکار در هنگام برش شیشه و ... استفاده می‌شود.

سوخت جت : سوخت جت یک نوع سوخت مورد استفاده در حمل و نقل هوایی است که در هواپیماهای با موتورهای توربین گاز استفاده می‌شود. رنگ آن شفاف و همچون رنگ کاه است. سوخت های رایج مورد استفاده تجاری در حمل و نقل هوایی عبارتند از سوخت جت A-1 و سوخت جت A که بر اساس مشخصات استاندارد بین المللی تولید می‌شوند. دیگر سوخت جت موجود در هواپیماهای غیر نظامی با موتور توربینی سوخت جت B-1 است که برای بهبود عملکرد در آب و هوای سرد استفاده می‌شود (در هواپیماهای نظامی از سوخت‌های دیگری نیز استفاده می‌شود که معمولاً با سیستم JP شماره گذاری می‌شود، مثل JP-5 و ...).

سوخت جت شبیه سوخت دیزل است (به همین دلیل برخی سازندگان مثل شرکت Thielert هواپیمای با موتور دیزل را عرضه کرده‌اند، هر چند که مراجع هواپیمایی اندکی موتور دیزل را تایید کرده‌اند). این سوخت مخلوطی از تعداد زیادی از هیدروکربن‌های مختلف است که محدوده اندازه آن‌ها (وزن مولکولی یا تعداد کربن) توسط الزامات مورد نیاز برای محصول مثل نقطه انجماد و نقطه دود محدود شده است. اجزای سوخت جت از نوع نفت سفید (شامل سوخت جت A-1 و سوخت جت A) دارای تعداد کربن بین ۸ و ۱۶ بوده و سوخت جت از نوع برش گسترده (WIDE CUT) یا نفتا (شامل سوخت جت B-1) دارای تعداد کربن ۵ و ۱۵ می‌باشد.

موتورهای توربینی می‌توانند با گستره وسیعی از سوخت‌ها کار کنند. به طور معمول موتور هواپیماهای جت از سوخت‌های با نقطه روشنی بالاتری نسبت به سوخت موتور پیستونی هواپیما استفاده می‌کنند، که اشتعال پذیری کمتری داشته و در نتیجه حمل و نقل و کنترل آن ایمن‌تر است. سوخت هواپیماهای با موتور پیستونی (معمولاً بنزین اکتان بالایی است که به عنوان بنزین هواپیما (avgas) شناخته می‌شود)، به منظور بهبود خصوصیات احتراقی خود، دارای نقطه روشنی پایینی است. پایه نخستین سوخت‌های جت، نفت سفید یا آمیزه نفت سفید-بنزین بوده و در حال حاضر نیز اغلب سوخت‌های جت دارای پایه نفت سفید هستند.

سوخت جت A در ایالات متحده استفاده شده در حالی که سوخت جت A-1 در بقیه دنیا استاندارد است. هر دو سوخت نقطه روشنی نسبتاً بالای $^{\circ}\text{C} 38$ و دمای خوداشتعالی $^{\circ}\text{C} 210$ را دارند که در مقایسه با بنزین هواپیمای تجاری ایمن‌تر است. تفاوت عمده این دو سوخت در نقطه انجماد بالاتر سوخت جت A است ($^{\circ}\text{C} -40$ در مقایسه با $^{\circ}\text{C} -47$ برای سوخت جت A-1) و الزام اجباری برای وجود ماده افزودنی ضد الکتریسیته ساکن برای سوخت جت A-1 است.

سوخت جت B در ناحیه نفتا-نفت سفید بوده و برای بهبود عملکرد در آب و هوای سرد استفاده می‌شود. ترکیب این سوخت سبک‌تر بوده و کنترل آن دشوارتر است. به همین دلیل جز در مناطق سردسیر به ندرت از آن استفاده می‌شود.

سوخت جت باید عاری از آب باشد زیرا در هنگام پرواز دمای سوخت درون مخازن (باک‌ها) کاهش یافته و آب غیرمحلول ته‌نشین شده در مخزن یخ زده و باعث مسدود شدن لوله سوخت ورودی موتور می‌شود. از آنجا که حذف کامل آب غیرممکن است برای جلوگیری از یخ‌زدگی آب درون مخزن معمولاً از گرمکن‌هایی استفاده می‌شود. برای تشخیص وجود آب یا به طریق چشمی عمل می‌شود (در صورت وجود آب زیاد سوخت کمی مه‌آلود به نظر می‌رسد). یا از فیلترهای حساس به آب استفاده می‌شود که در صورت وجود آب آزاد بیش از ۳۰ ppm در سوخت رنگ آن به سبز تغییر می‌کند.

۳,۱۵,۲,۱ گازوییل

گازوییل (سوخت دیزل) سوخت قهوه ای رنگی است که بیشتر حاصل بقایای غیرفرار پالایش نفت خام در فرآیند تقطیر جزء به جزء بوده و شامل هیدروکربن‌های C8 تا C21 است که در فشار اتمسفر، نقطه جوش آن‌ها در محدوده ۱۸۰ تا ۳۶۰ درجه سلسیوس قرار دارد. سوخت‌های دیزل به دو دسته سبک و سنگین تقسیم می‌شوند. سوخت‌های سبک در موتورهای دیزل دور بالا و سوخت‌های سنگین در موتورهای دیزل دور پایین استفاده می‌شوند. کاربرد دیگر گازوییل در سیستم‌های گرمایشی است. سنگینی ویژه سوخت‌های سبک گازوییل ۰/۸۷-۰/۸۲ و در مورد گازوییل‌های سنگین ۰/۹۵ است. ویسکوزیته گازوییل نقش مهمی در پودر شدن آن در هنگام پاشش دارد. هر چه کربن یک سوخت بیشتر باشد آن سوخت لزج‌تر است. اگر دو سوخت تعداد کربن یکسانی داشته باشند، سوختی که هیدروژن کمتری دارد لزج‌تر است. در محاسبات ترموشیمیایی، معمولاً سوخت معادل گازوییل، "ستان" ($C_{16}H_{34}$) در نظر گرفته می‌شود؛ ولی سوخت‌های دیگری مثل $C_{12}H_{23}$ نیز به عنوان سوخت معادل گازوییل در نظر گرفته می‌شوند. برای ایمنی در هنگام مصرف باید نقطه اشتعال این سوخت‌ها حداقل $65^{\circ}C$ باشد که این مقدار در برخی موتورهای پردور تا $47^{\circ}C$ پایین می‌آید. مقدار گوگرد گازوییل باید کمتر از ۲٪ بوده و حداکثر مقدار خاکستر مجاز در گازوییل‌های سبک ۰/۰۱٪ و در گازوییل‌های سنگین ۰/۱۲٪ است. کیفیت اشتعال گازوییل معمولاً توسط عدد ستان بیان می‌شود. ارزش حرارتی واحد جرم گازوییل حدود 43 MJ/kg است ولی ارزش حرارتی واحد حجم آن ۱۱٪ بالاتر از بنزین بوده و مقدار آن MJ/l ۳۵/۸۶ است.

گازوییل بیشتر به عنوان سوخت موتورهای دیزل به کار می‌رود. مشکل عمده گازوییل مورد استفاده در موتور خودروها در مقایسه با بنزین، افزایش سریع ویسکوزیته آن در صورت کاهش دما است به طوری که در دماهای ۱۵ تا ۱۹ درجه زیر صفر جریان آن به موتور قطع می‌شود. برخی مواد افزودنی می‌توانند در دماهای پایین گازوییل را مایع نگه دارند. از دیگر کاربردهای آن جداسازی پالادیوم از مخلوط‌های اسید نیتریک یا سیالات کارکرده مورد استفاده در صنعت هسته‌ای است.

نفت کوره ، سوختی سیاه‌رنگ است که عمدتاً متشکل از سنگین‌ترین بخش‌های نفت خام بوده و معمولاً فرآورده یا پسماند پایین برج تقطیر در خلاء است. در طی فرآیند تقطیر مولکول‌های سبک نظیر آنچه که در گاز پروپان، نفتا، بنزین خودرو و هواپیما وجود دارد، نقاط جوش نسبتاً پایین‌تری داشته و در ابتدای تقطیر جزء به جزء جدا می‌شوند. محصولات نفتی سنگین‌تر مثل روغن‌های روانکاری و گازوییل نیز که کمتر فرار هستند دیرتر تقطیر شده و در انتها آخرین سوخت باقیمانده نفت کوره است. این سوخت به دو دسته سبک و سنگین تقسیم می‌شود. نوع سبک آن در هر مولکول دارای ۶ تا ۲۸ عدد کربن بوده، نقطه جوشی در محدوده ۳۲۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس داشته و معمولاً در کوره‌های صنعتی کوچک، دیگ‌های بخار خانگی، پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها استفاده می‌شود. نوع سنگین نفت کوره در هر مولکول دارای بیش از ۲۹ کربن با نقطه جوشی در محدوده ۳۷۰ تا ۵۲۰ درجه سلسیوس بوده و بیشتر به عنوان جایگزین زغال سنگ و همچنین سوخت کشتی-های بخار برای تبدیل آب به بخار استفاده می‌شود. نفت کوره سنگین باید قبل از ورود به مشعل پیش‌گرم شود (معمولاً توسط جریان بخار آب). ارزش حرارتی نفت کوره حدود 40 MJ/kg است. بر اساس طبقه‌بندی سوخت نفتی، سوخت‌های شماره ۵ و ۶ را می‌توان نفت کوره نامید. نقطه روشنی آن نیز 66°C (برای سوخت شماره ۶) است. به دلیل استفاده از پیش‌گرم‌کن و جای‌گیر بودن تجهیزات آن، از این سوخت در خودروهای جاده‌ای و قایق‌ها و کشتی‌های کوچک استفاده نمی‌شود. در کشتی‌های بزرگ نیز استفاده از این سوخت محدود می‌باشد. در حال حاضر با توجه به میزان آلاینده‌گی و قیمت قابل رقابت گاز طبیعی تقاضا برای این سوخت کاهش یافته‌است.

مشخصه‌های بحرانی نفت کوره عبارتند از مقادیر بالای گرانروی و گوگرد. (تا ۳٪) با توجه به لزوم جلوگیری از آلودگی هوا، در سال‌های آینده، باید مقدار بیشینه گوگرد در نفت کوره کاهش یابد. در برخی موارد مصرف ، فقط نفت کوره‌های کم‌گوگرد می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند و این گرایش ، در حال گسترش است . نفت کوره‌های سنگین که حاوی گوگرد بسیار کمی باشند، خواهان بیشتری دارند و به قیمت‌های نزدیک به قیمت نفت خام اولیه فروخته می‌شوند .

۴,۱۵,۲,۱ بنزین

برشی از نفت است که اجزای آن دارای نقطه جوش ۲۰ تا ۲۱۴ درجه سلسیوس بوده و بیشتر حاوی هیدروکربن‌های C_4 تا C_{12} است. بنزین طبیعی (virgin gasoline)، که در فرآیند تقطیر از نفت خام جدا می‌شود، حدود ۱۵٪ از نفت خام را تشکیل می‌دهد. این بنزین ویژگی‌های لازم (به خصوص عدد اکتان) برای موتورهای نوین را ندارد و بخشی از محصول نهایی را تشکیل می‌دهد. بیشتر بنزین در پالایشگاه‌ها از طریق فرآیند کراکینگ یا تغییر کاتالیزوری به دست می‌آید. بنزین مخلوطی از ۱۰ تا ۸۰ درصد هیدروکربن پارافینی، ۱۵ تا ۸۵ درصد هیدروکربن نفتینی و ۴ تا ۴۰ درصد هیدروکربن آروماتیک است. در محاسبات ترموشیمیایی سوخت معادل بنزین را، "اکتان" (C_8H_{18}) با وزن مولکولی ۱۱۴ و مقدار هیدروژن ۱۵/۸ درصد در نظر می‌-

گیرند (وزن مولکولی بنزین تجاری ۱۱۳ و مقدار هیدروژن آن ۱۵/۵ درصد است). وزن ویژه آن نیز $API = 67.8 - 54.7$ است. در اکثر در موتورهای احتراقی خودروهای سواری و هواپیماهای با موتور کاربوراتوری از سوخت بنزین استفاده می‌شود. کیفیت اشتعال بنزین توسط عدد اکتان بیان می‌شود. عدد اکتان بنزین هواپیما حدود ۱۳۰ و در خودروها بین ۸۵ تا ۹۵ است. ارزش حرارتی بنزین حدود 44 MJ/kg است. همچنین از بنزین به عنوان حلال، به خصوص در رقیق‌سازی رنگ‌ها، استفاده می‌شود.

پیش از اختراع موتورهای درون‌سوز در نیمه‌های قرن نوزدهم، بنزین را در داروخانه‌ها، به عنوان داروی کشتن شپش و تخم آن، در بطری‌های کوچک می‌فروختند. در آن زمان کلمه پترول یک نام تجاری بوده و این روش درمان به علت خطر شعله‌ور شدن و ایجاد حساسیت پوستی برای مدت طولانی به کار نرفت.

به طور کلی بنزین معمولی عمدتاً مخلوطی از پارافین‌ها، نفتین‌ها، آروماتیک‌ها و اولفین‌ها است. نسبت‌های دقیق اجزای بنزین به پالایشگاه نفت، نفت خام مورد استفاده پالایشگاه در یک روز خاص و درجه بنزین (عدد اکتان) بستگی دارد.

بنزین همچنین شامل مواد آلی دیگری مثل اترهای آلی (که تعمداً به آن افزوده می‌شود)، مقدار کمی ناخالصی شامل ترکیبات گوگرد مثل دی‌سولفیدها و تیوفن‌ها، و برخی ناخالصی‌های دیگر به ویژه تیول‌ها و سولفید هیدروژن (که به علت ایجاد خوردگی در موتورها باید حذف شوند) است.

سنگینی ویژه بنزین بین ۰/۷۱ تا ۰/۷۷ است که مقدار بیشتر آن در صورت وجود چگالی بیشتری از آروماتیک‌ها است. بنزین بسیار فرارتر از گازوییل و نفت سفید است که دلیل آن بیشتر به خاطر افزودنی‌های بنزین است. ارزش حرارتی بالای بنزین به صورت میانگین 32.6 MJ/l است.

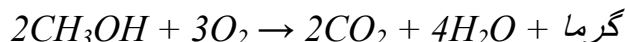
۱،۲،۱۵،۶ سایر سوخت‌های مایع نفتی

از دیگر سوخت‌های مایع نفتی می‌توان به "بنزول"، "پروپان" و "بوتان" اشاره کرد. بنزول بیشتر حاوی بنزن (حدود ۷۰٪) بوده و بقیه آن شامل تولوئن و هیدروکربن‌های سنگین است. خاصیت ضدکوبش آن به مراتب بهتر از بنزین است. در صورت افزایش ۲۰٪ بنزول به بنزین، کوبش در اکثر موتورها از بین می‌رود.

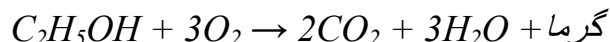
پروپان در فشار تقریبی ۱۶ اتمسفر مایع شده و در مخازنی نگهداری می‌شود. از پروپان در موتورهای گازسوز استفاده شده و عدد اکتان آن ۱۲۵ است. بوتان تجاری (حاوی ۲۰٪ بوتان) نیز گاز مایع شده‌ای است که عدد اکتان بالایی داشته و در در موتورهای گازسوز استفاده می‌شود.

۱۶.۲.۱ سوخت الک

در برخی کشورها، الک به عنوان یک سوخت مایع غیرنفتی در خودروها استفاده می‌شود. یک مزیت مهم این سوخت عدد اکتان بالای انواع مختلف آن می‌باشد. با جایگزینی یکی از اتم‌های هیدروژن هیدروکربن‌ها توسط یک رادیکال OH^1 ، الک به دست می‌آید. دو نوع الک کاربرد عمده‌ای دارند: **الک متیلیک** (متانول) (CH_3OH) و **الک اتیلیک** (اتانول) (CH_5OH) . متانول از چوب تهیه شده و اتانول عمدتاً از دانه‌های غلات، چغندر، سیب‌زمینی یا تقطیر محلول غلیظ حاصل از نیشکر گرفته می‌شود (از سوخت‌های فسیلی نیز می‌توان اتانول و متانول به دست آورد). به دلیل ارزش حرارتی بالا، وجود اکسیژن در سوخت، آلودگی کم و نداشتن خاکستر، الک سوخت بسیار خوبی است ولی قیمت تمام شده بالای آن موجب محدودیت در استفاده از آن شده است. عدد اکتان اتانول و متانول بالا بوده و برابر ۱۰۹ (RON) است. ارزش حرارتی هر لیتر متانول $15/8 \text{ MJ}$ و هر لیتر اتانول $21/1 \text{ MJ}$ است. در برخی کشورها برای بهبود کیفیت بنزین $3/2$ تا 20 درصد الک به آن می‌افزایند. از دیگر الک‌ها می‌توان به **پروپانول** و **بوتانول** اشاره کرد که فرآینتی کمتر از اتانول و متانول داشته و نقطه روشنی آن‌ها $35^\circ C$ است. این امر موجب وجود ایمنی بیشتری شده ولی استارت موتور نیز مشکل‌تر خواهد بود. پروپانول و بوتانول از تخمیر سلولز به دست می‌آیند. چگالی انرژی بوتانول نزدیک به بنزین بوده ولی عدد اکتان آن 25% بیشتر است. فرمول عمومی الک‌ها $C_nH_{2n+1}OH$ است. هر چه n بزرگ‌تر باشد چگالی انرژی نیز بیشتر است. واکنش احتراق متانول:



واکنش احتراق اتانول:

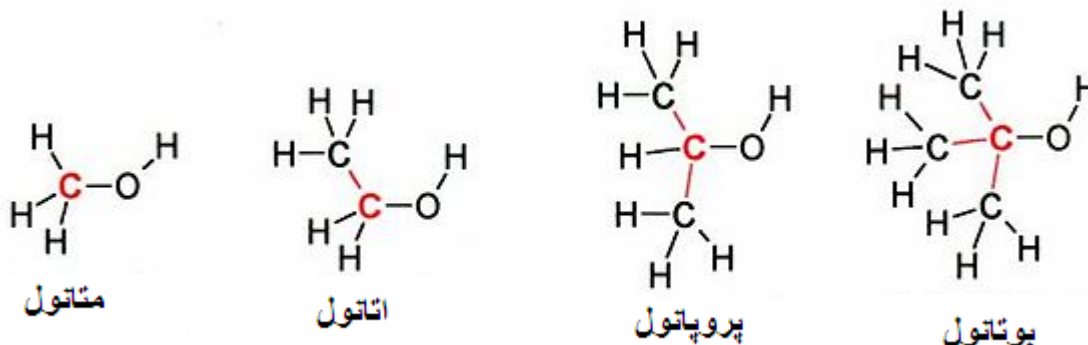


میزان سمی بودن و فرآینت بوتانول و پروپانول به مراتب کمتر از متانول است. به علاوه نقطه روشنی بوتانول بالا بوده و در حدود $35^\circ C$ است که موجب ایمنی در اشتعال می‌شود ولی استارت موتور در هوای سرد نیز مشکل‌تر خواهد بود. به دلیل تولید بوی بسیار بد در فرآیند تخمیر سلولز برای تولید پروپانول و بوتانول، باید این امر در طراحی و مکان‌سنجی تاسیسات تخمیر مربوط در نظر گرفته شود. واکنش احتراق بوتانول:



۱- اگر یک اتم یا مولکول دارای یک یا چند مدار تک الکترونی بوده و هنوز پیوندی برای تکمیل این مدار(ها) برقرار نکرده باشد به آن **رادیکال آزاد** یا به اختصار **رادیکال** گویند.

بر خلاف متانول ، اتانول و بوتانول ؛ پروپانول (C_3H_7OH) به صورت مستقیم جایگزین بنزین نشده و به صورت محلول استفاده می‌شود . پروپانول به عنوان منبع هیدروژن در برخی پیل‌های سوختی به کار می‌رود؛ ولی به دلیل تولید دشوارتر در این پیل‌ها بیشتر از متانول استفاده می‌شود.



بیشترین تولید الکل سوختی در جهان ، در کشور برزیل، از طریق تخمیر نیشکر برای تولید اتانول، صورت می‌گیرد (۱۸ میلیارد لیتر در سال). از سال ۲۰۰۳ حدود ۸۸٪ خودروهای جدید فروخته شده در برزیل به موتور دوگانه‌سوزی (بنزین-الکل) به نام Flex (مخفف Flexible-fuel engine) مجهز شده‌اند. در کشور چین نیز استفاده از ۷۰٪ الکل به جای بنزین در یک موتور بنزینی معمولی گزارش شده‌است. همچنین در روسیه از فرآیند آشکافت تخریبی چوب و الیاف اکالیپتوس، سوخت متانول تولید شده‌است. در کشورهای دیگر نظیر ایالات متحده آمریکا و ژاپن نیز اقداماتی صورت گرفته‌است.

در پایان از دیگر سوخت‌های مایع غیرنفتی می‌توان به زیست‌سوخت‌های (biofuels) حاصل از روغن-های نباتی و چربی‌های حیوانی اشاره کرد. این گونه سوخت‌ها بیشتر به عنوان بیودیزل، در موتورهای دیزل استفاده می‌شوند. در موتورهای دیزل این سوخت به صورت مخلوط با گازوییل معمولی (حداکثر ۱۵٪) قابل استفاده است.

۱۷،۲،۱ مزایای سوخت‌های مایع نسبت به سوخت‌های جامد

- پس از سوختن ، خاکستر بر جا نمی‌گذارند.
- سوخت‌های مایع را می‌توان در محوطه‌ای دور از محل مصرف و به اشکال مختلف انبار کرد .
- سوخت های مایع معمولاً خود به خود آتش نمی‌گیرند و چنانچه فرار نباشند، در اثر ماندن فاسد

نمی‌شوند.

- در سوخت‌های مایع، وزن ۳۰٪ و حجم ۵۰٪ کمتر از سوخت‌های جامد با همان ارزش حرارتی است.

۳,۱ سوخت‌های گازی

سوخت‌های گازی از هیدروکربن‌های C_1 تا C_5 تشکیل شده و دارای فرمول عمومی C_nH_{2n+2} هستند. مهم‌ترین این سوخت‌ها عبارتند از:

۱- گاز طبیعی (شامل گازهای CNG و LNG)

۲- گاز LPG

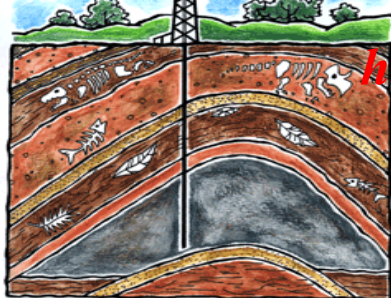
۳- گاز زغال سنگ

۱,۳,۱ تاریخچه استفاده از گاز

اولین استفاده از سوخت‌های گازی در ۹۰۰ سال قبل از میلاد مسیح توسط چینی‌ها صورت گرفته است، به طوری که از گاز طبیعی که در لوله‌هایی از جنس چوب خیزران جریان داشت برای ایجاد روشنایی استفاده می‌شد. اولین سوخت گازی حاصل از زغال‌سنگ در سال ۱۶۶۵ در انگلستان تولید شد و اولین استفاده از آن نیز در سال ۱۷۷۰ برای مقاصد روشنایی بوده است. در سال ۱۷۹۵ در آمریکا، کاری مشابه انجام شد. سپس کمپانی‌های گازی، شکل گرفته و صنعت تولید و پخش گاز به صورت یک حرفه مهم درآمد. کشف گاز آبی (water gas) یا گاز آبی رنگ (blue water gas) و گاز مولد (producer gas) در ۱۷۸۰ از پایه‌های اصلی در توسعه این صنعت بود.

۲,۳,۱ گاز طبیعی

گاز طبیعی، مخلوطی از هیدروکربن‌هایی است که به طور طبیعی در مخازن زیرزمینی یافت می‌شوند. این گاز ممکن است به صورت محلول در نفت خام، یا در زیر کلاhek هایی بر روی نفت خام و/ یا به شکل مستقل وجود داشته باشد. نسبت گاز به نفت در سرچاه از یک میدان به میدان دیگر متفاوت بوده، حتی ممکن است در حین تولید از یک مخزن نیز مقدار آن تغییر کند. در هر حال گاز طبیعی عمدتاً از متان (به طور میانگین ۸۳٪) و اتان (به طور میانگین ۱۵٪) تشکیل شده و در کنار آن‌ها اجزای دیگری مثل پروپان، بوتان، پنتان، هیدروژن، سولفور هیدروژن (H_2S)، گاز کربنیک، نیتروژن و هلیوم نیز وجود دارد.



۱،۲،۳،۱ گازهای طبیعی در کانسارهای نفت

امکان دارد که گازهای طبیعی به همراه نفت بوده یا به صورت مجزا تشکیل کانسار دهند که هر دو نوع آن از نظر اقتصادی با ارزش می باشد. در کانسارهای نفت ، امکان دارد که گازهای

شکل ۹،۱ کانسار گاز

طبیعی به حالت های مختلفی مشاهده شوند. به دلیل چگالی کمتر، این گازها قسمت فوقانی منابع را اشغال کرده ، در نتیجه یا بر روی نفت و یا بر روی آب قرار دارند.

در برخی اوقات در کانسارهای نفت حاوی گاز ، درصد قابل ملاحظه ای از گاز به صورت محلول بوده که نسبت آن تابع ویژگی های فیزیکی نفت و گاز و همچنین دما و فشار مخزن است. بر اساس میزان برون داد گاز طبیعی می توان در مورد پتانسیل کانسارهای هیدروکربنی، اطلاعات با ارزش و مهمی را به دست آورد.

۲،۲،۳،۱ گازهای ترش و شیرین

گازهایی که دارای CO_2 و گوگرد هستند، به نام گازهای ترش و گازهای کم گوگرد را گازهای شیرین گویند .

۳،۲،۳،۱ خواص گاز طبیعی

خواص گاز طبیعی بستگی به ترکیب آن دارد. چگالی نسبی متان (نسبت به هوای اتمسفریک) تقریباً خالص ۰/۵۵ و چگالی گاز مرطوب تا ۱/۰ هم می رسد. از آنجا که چگالی ، یک ویژگی کلی است می توان از آن در مشخص کردن نوع گاز طبیعی استفاده کرد . گرانروی گاز در انتقال آن نقش عمده ای را دارا است. در فشارهای کم، با افزایش دما گرانروی زیاد می شود، لیکن در فشارهای زیاد مقدار گرانروی با افزایش دما کاهش می یابد.

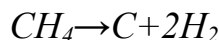
ارزش حرارتی گاز طبیعی نیز به شدت ، تابع ترکیب آن بوده و برای گاز مرطوب تمیز ، بین ۲۹،۳۰۰ تا ۶۲،۷۰۰ کیلو ژول بر مترمکعب است. گازهای خشک که هیدروکربن های سنگین آن حذف شده اند، معمولاً دارای ارزش حرارتی حدود ۳۹،۷۰۰ کیلوژول بر متر مکعب هستند. از آنجا که گازها به آسانی شعله ور می شوند، آگاهی از حدود شعله وری آن ها لازم است.

۴،۲،۳،۱ تصفیه گاز طبیعی و موارد مصرف آن

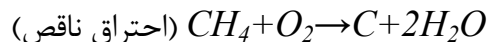
پس از استخراج، گاز طبیعی تصفیه شده و اجزایی مثل سنگ ، گل ، آب و سولفور هیدروژن از آن جدا می شوند. برای حذف آب معمولاً یکی از چهار روش: تراکم ، استفاده از مواد خشک کننده ، جذب رطوبت و

تبرید به کار می‌رود. سپس این گاز از طریق خط لوله به صورت متراکم منتقل می‌شود. برخی موارد مصرف گاز طبیعی عبارتند از:

- ۱- در مصارف خانگی برای گرمایش، روشنایی و پخت و پز
- ۲- به عنوان سوخت در موتورهای درون سوز
- ۳- تهیه دوده از متان موجود در گاز طبیعی جهت صنایع لاستیک‌سازی، رنگ‌سازی، کاغذ کاربن، و ...



یا



- ۴- تهیه سولفور هیدروژن برای تولید اسید سولفوریک
- ۵- استفاده از اتان برای تولید پلاستیک پلی اتیلن
- ۶- در صنایع پتروشیمی با کمک اعمالی مثل کلرواسیون، نیتراسیون، سولفوناسیون و اسیداسیون می‌توان موادی تهیه کرد که از پلیمریزاسیون آن‌ها محصولات مختلف مثل الیاف مصنوعی، مواد پلاستیکی، رنگ، پودر پاک کننده و ... به دست می‌آید.

۱، ۲، ۳، ۱۱ انواع گاز طبیعی

بر حسب اجزای اصلی تشکیل دهنده گازهای طبیعی به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- گاز خشک ۲- گاز مرطوب.

گازهای خشک حاوی مقدار زیادی متان بوده (۶۴ الی ۹۶ درصد) و به سختی به مایع تبدیل می‌شوند. در کانسارهای زغال سنگ و مناطق مردابی نیز گازهای خشک به وفور یافت می‌شوند. گاز متان در حرارت و فشار موجود در منابع زیرزمینی قابل تراکم نیست، بنابراین در آن جا همیشه به صورت گاز وجود داشته و فقط در نتیجه فشارهای بسیار زیاد می‌تواند در نفت حل شود.

در مقابل گازهای مرطوب تقریباً به سهولت می‌توانند به مایع تبدیل شده و دارای مقدار نسبتاً زیادی اتان، پروپان، بوتان و پنتان هستند. این گازها را می‌توان تحت فشار زیاد به مایع تبدیل کرد، لذا نسبت به شرایطی که در کانسار حاکم است در آنجا به شکل فاز مایع یا فاز بخار وجود دارند. در جدول زیر نمونه مقادیر اجزای این دو گاز نشان داده شده است.

جدول ۸,۱ نمونه مقادیر اجزای گازهای طبیعی خشک و مرطوب

نوع گاز	درصد در گاز خشک	درصد در گاز مرطوب
متان	۹۰/۲	۷۹
اتان	۴/۷	۴/۷
پروپان	۵	۶/۵
ایزوبوتان	۰/۶	۱/۶
بوتان نرمال	۰/۴	۳/۴۵
ایزوپنتان	-	۴/۷۵

۳,۳,۱ انواع سوخت های گازی

۱,۳,۳,۱ گاز طبیعی فشرده (CNG)

گاز طبیعی فشرده یا CNG (Compressed Natural Gas) به عنوان یکی از سوخت‌های جایگزین در موتورهای بنزینی و دیزلی مورد استفاده قرار گرفته و از نظر آلاینده‌گی بهتر از سوخت های اصلی این موتورها است. معمولاً گاز طبیعی شامل ۸۵ الی ۹۵ درصد متان و باقی آن دی‌اکسید کربن، نیتروژن و مقدار کمی اتان، پروپان و بوتان است. با متراکم کردن گاز طبیعی تا کمتر از یک درصد حجم اولیه در فشار استاندارد اتمسفری، CNG تولید می‌شود. در هنگام سوخت‌گیری، از طریق توزیع‌کننده‌ها سوخت به مخازن نصب شده بر روی خودرو ارسال شده و در فشار ۲۰۰ تا ۲۵۰ اتمسفر تزریق می‌گردد. قیمت CNG در مقایسه با سوخت-های رایج پایین بوده و از نظر زیست محیطی نیز مناسب‌تر است. چگالی انرژی واحد حجم آن ۴۲٪ LNG و ۲۵٪ گازوییل برآورد شده‌است. به دلیل عدد اکتان بالاتر CNG و امکان ایجاد نسبت تراکم های بالاتر، در صورت طراحی یک موتور مناسب می‌توان به بازده‌های بالاتر از موتور بنزینی دست یافت. در حال حاضر با توجه به افزایش امکان سوخت‌گیری از طریق سیستم لوله‌کشی گاز خانگی، استفاده از CNG مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. مخازن CNG خودروها از فولاد، آلومینیم یا پلاستیک ساخته می‌شوند. به دلیل وزن کمتر در مقایسه با مخازن فلزی، در حال حاضر مواد مرکب (کامپوزیت) سبک وزن مورد توجه بیشتری قرار دارند. این مخازن دارای سوپاپ‌های ایمنی، مطابق با استاندارد ISO 11439 هستند.

از مزایای استفاده از گاز طبیعی در مقایسه با بنزین می‌توان از آلاینده‌گی کمتر، عدد اکتان بالاتر (۱۳۰)، و فراوانی و قیمت مناسب آن نام برد. در مقابل، هزینه بالای احداث ایستگاه‌های سوخت‌گیری، وجود محدودیت فضا در نصب مخازن سوخت‌گیری بر روی خودرو، کاهش پیمایش خودرو و نیاز به طراحی و تقویت

بخش‌های متعددی از خودرو نظیر شاسی، اکسل (بدلیل افزایش وزن)، سیستم خنک‌کاری و ... در خودروهای تبدیلی، از معایب استفاده از این سوخت می‌باشد.

۲,۳,۳,۱ گاز طبیعی مایع (LNG)

یکی دیگر از سوخت‌های جایگزین، گاز طبیعی مایع یا LNG (Liquid natural Gas) نام دارد. برای تولید LNG، گاز طبیعی را تا دمای تقریبی ۱۶۴- درجه سلسیوس سرد کرده و آن را به مایع تبدیل می‌کنند. این ماده، مایعی بی‌بو، بی‌رنگ و غیرسمی است که نسبت به فلزات یا سایر مواد حالت خورندگی ندارد.

آب، دی‌اکسید کربن، نیتروژن، اکسیژن و ترکیبات گوگرد از جمله اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی هستند. در طی مراحل تبدیل گاز به مایع، اکسیژن، دی‌اکسید کربن، آب و ترکیبات گوگرد از آن جدا شده و مقدار متان موجود در LNG تقریباً به بیش از ۹۸٪ می‌رسد که در آن مقادیر کمی اتان، پروپان و سایر هیدروکربن‌های سنگین‌تر نیز وجود دارد.

از لحاظ انتقال سوخت، موتور با سوخت LNG مشابه موتورهای با سوخت CNG است و در این نوع موتورها نیز سوخت به صورت بخار وارد موتور می‌شود. فرق اساسی بین موتورهای CNG و LNG در نحوه نگهداری و تحویل سوخت است. در حالت گازی، انرژی گاز طبیعی فشرده (CNG) در حدود ۲۰۰ برابر گاز طبیعی غیر فشرده است ولی در حالت مایع، انرژی گاز مایع طبیعی (LNG) در حدود ۶۰۰ برابر گاز طبیعی غیر فشرده می‌باشد، که به دلیل هزینه‌های تبدیل گاز طبیعی به مایع و شرایط نگهداری آن، استفاده از گاز مذکور اقتصادی نیست.

۳,۳,۳,۱ گاز نفتی مایع (LPG)

گاز نفتی مایع یا LPG (Liquefied Petroleum Gas) مخلوطی از هیدروکربن‌های گازی است که به عنوان سوخت در خودروها و وسایل گرم‌کننده و پخت‌وپز استفاده شده و در سیستم‌های برودتی یا به صورت روزافزونی به عنوان جایگزین کلروفلوروکربن‌ها (CFCها) در قوطی‌های اسپریه کار رفته (به عنوان عامل پرتاب هوا میزها) تا موجب کاهش تخریب لایه اُزن شود.

در بازار مصرف، LPG‌های مختلفی وجود دارد که بیشتر شامل پروپان و بوتان با درصدهای مختلف است (اغلب شامل ۶۰٪ پروپان و ۴۰٪ بوتان)^۱ که بسته به فصل در زمستان درصد پروپان و در تابستان درصد

۱ - این درصد ثابت نبوده و در ایران معمولاً درصد بوتان بیشتر بوده (۵۰ تا ۹۰ درصد) و بقیه آن (حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد) شامل پروپان و اندکی هیدروکربن‌های سنگین‌تر (تا ۲ درصد) مثل پنتان است.

بوتان آن بیشتر است. معمولاً پروپیلن و بوتیلن نیز با درصدهای اندک در LPG وجود دارند. در اثر اعمال فشار شش تا ۱۰ اتمسفر، این گاز به صورت مایع در مخازن و سیلندرها ذخیره شده ولی در هنگام مصرف مجدداً به گاز تبدیل می‌گردد. برای تشخیص نشتی این سوخت، یک ماده بودار قوی مثل thiophene, ethanethiol یا amyl mercaptan به LPG اضافه می‌شود.

گاز LPG دارای آلاینده‌های کربنی پایینی است، به طوری که مقدار آلاینده تولیدی CO₂ آن به ازای هر کیلووات ساعت ۱۹٪ کمتر از نفت، ۳۰٪ کمتر از زغال‌سنگ و بیش از ۵۰٪ کمتر از نیروگاه‌های برق با سوخت زغال‌سنگ است.

گاز LPG به صورت مصنوعی در پالایشگاه، از پالایش نفت خام یا گاز طبیعی مرطوب (با استفاده از دستگاه تفکیک)، و یا از جریان نفت و گاز خروجی از زمین تولید می‌شود. اولین بار دکتر Walter Snelling این سوخت را تولید کرد. گاز LPG احتراق تمیزی داشته که بدون دوده و با آلاینده گوگردی ناچیزی همراه بوده و هیچ خطری برای آلودگی زمین یا آب ندارد. ارزش حرارتی LPG بر حسب MJ/kg حدود ۴۶/۱ است که در مقایسه با ۴۲/۵ برای گازوئیل یا ۴۳/۵ برای بنزین سوپر رقم بالایی است. البته چگالی انرژی واحد حجم آن ۲۶ MJ/l است که کمتر از دو سوخت مزبور است.

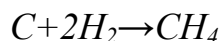
گاز LPG در سیلندره‌های فولادی ارائه می‌شود. فشار تبخیر LPG تابع درصد اجزای آن است. این فشار برای بوتان خالص در ۲۰ °C برابر ۲۲۰ kPa و برای پروپان خالص در ۵۵ °C برابر ۲/۲ MPa است.

گاز LPG از هوا سنگین‌تر بوده و در صورت نشتی، در سطح زمین یا طبقات پایین و زیرزمین ساختمان قرار گرفته و مخاطره آمیز است. ذخیره و حمل و نقل LPG به راحتی در مخازن و سیلندرها صورت می‌گیرد.

۴,۳,۳,۱ گاز زغال‌سنگ

گاز زغال‌سنگ به شکل‌های مختلفی تهیه می‌شود که برخی از انواع آن عبارتند از:

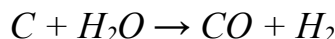
۱- گاز طبیعی سنتز (SNG: Synthetic Natural Gas) برای تولید این گاز در طی عملیات هیدروژن دهی، کربن موجود در زغال‌سنگ با هیدروژن ترکیب شده و گاز متان تشکیل می‌شود. این گاز خصوصیتی مشابه گاز طبیعی دارد.



۲- گاز کک (coke gas) این گاز از کربن دهی به زغال سنگ، یعنی حرارت دادن به آن بدون مجاورت با هوا، به وجود آمده و طی آن ۲۵٪ گاز متان تهیه می شود (سایر محصولات شامل بنزین، هیدروژن و کک است). از این گاز بیشتر در اواخر قرن ۱۹ و اوایل قرن بیستم میلادی برای روشنایی، گرمایش و پخت و پز استفاده می شد.

۳- گاز مولد (producer gas): این گاز با استفاده از زغال سنگ های آنتراسیت و بیتومن یا کک و دیگر مواد کربن دار از طریق عملیات هیدروژن دهی تهیه می شود. قابلیت تراکم این گاز بسیار خوب بوده ولی ارزش حرارتی آن پایین است (به دلیل وجود نیتروژن زیاد)، بنابراین اگر به جای بنزین از گاز مولد در موتور استفاده شود توان موتور به ۴۵-۶۰ درصد حالت بنزین سوز می رسد. این گاز به طور متوسط حدود ۱۵٪ هیدروژن، ۲٪ متان و ۲۵٪ CO بوده و بقیه اجزای آن عمدتاً شامل نیتروژن و اندکی CO₂ و اکسیژن است. از این گاز در توربین های گاز، موتورهای اشتعال در اثر جرقه (با قابلیت جایگزینی کامل (۱۰۰٪) گاز مولد به جای بنزین) و موتورهای اشتعال در اثر تراکم (با قابلیت جایگزینی ۱۵٪ تا ۴۰٪ به جای گازوییل) استفاده می شود.

۴- گاز آبی (water gas): این گاز در اثر عبور بخار آب از روی کک گداخته (یا هر ماده کربنی دیگر) تولید می شود.



از آنجا که این واکنش گرماگیر است باید برای حفظ گرمای کک متناوباً به جای بخار جریان اکسیژن برقرار شود.

۱، ۳، ۵ سایر گازها

از دیگر گازها می توان به گاز کوره بلند (کوره دمشی) (Blast furnace gas) اشاره کرد که محصول ذوب سنگ آهن در هنگام تخلیص آن (فرآیند احیا) توسط کک بوده و اجزای آن بسته به سوخت مورد استفاده و روش عملکرد کوره فرق می کند. ارزش حرارتی این گاز حدود ۹۳ Btu/ft³ بوده و شامل حدود ۶۰ درصد نیتروژن، ۲۰-۱۸ درصد CO₂ و مقداری اکسیژن است که هیچ یک قابل سوختن نبوده و بقیه آن CO بوده که ارزش حرارتی پایینی دارد. از این سوخت بیشتر در محل تولید فولاد و گاه در دیگ های بخار و نیروگاه ها استفاده می شود. وجود درصدهای بالای مونواکسید کربن این گاز را خطرناک می کند.

یکی دیگر از گازهای سوختی بیوگاز (Bio gas) است که در طی فرآیند هضم بی هوازی، از تجزیه مواد آلی موجود در فضولات دامی و انسانی توسط میکروارگانیسم های غیرهوازی (anaerobes) حاصل شده و دارای درصد بسیار زیادی متان است. روش تهیه این گاز بسیار آسان بوده و برای مناطق روستایی که دام زیادی در آن

وجود دارد مناسب است. برای استفاده از آن باید گاز خام تولیدی عاری از موادی مانند ذرات جامد، آب و ... گردد. از قسمت جامد باقیمانده در طی فرآیند هضم، به عنوان کود یا سوخت استفاده می شود.

گاز پالایشگاه (refinery gas) نیز یکی دیگر از انواع سوخت های گازی است. گاز پالایشگاه در هنگام فرآیند پالایش نفت خام از آن جدا شده و یا توسط اعمال کراکینگ، رفرمینگ و هیدروژن دهی به صورت گاز مایع درآمده و مورد استفاده قرار می گیرد. این گاز سه تا ۵ درصد محصولات پالایش را تشکیل می دهد و عمدتاً شامل متان، اتان، پروپان و بوتان است .

گازهای موجود در کانسارهای زغال سنگ نیز تا ۶ درصد حاوی هیدروکربن های ردیف بالا هستند. گازهایی که منشاء آنها مربوط به زغال سنگ است، بسیار کمیاب هستند (مانند گازهای موجود در کانسارهای زغال سنگ هلند) و علت آن را چنین توجیه می کنند که این نوع گازهای حاصل در مرحله زغال شدگی برای خودشان سنگ مخزن خوبی پیدا نمی کنند تا جمع شوند .

۴,۱ سوخت های جامد

سوخت های جامد بیشتر مخلوطی از انواع مواد آلی (قابل احتراق) و مواد معدنی (غیر قابل احتراق) است که به صورت طبیعی یا مصنوعی وجود دارد. از بین سوخت های جامد می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- ضایعات کشاورزی
- ۲- چوب و هیزم
- ۳- زغال چوب
- ۴- زغال سنگ (شامل کک حاصل از آن)
- ۵- پیت (peat)

۱,۴,۱ ضایعات کشاورزی

ضایعات کشاورزی اغلب به صورت خشکیده علف، یونجه و ... مورد استفاده قرار می گیرند. میزان رطوبت کاه ۱۴ تا ۲۰ درصد است. مواد جامد آن حاوی ۵۰٪ کربن ، ۶٪ هیدروژن ، ۴۲٪ اکسیژن و مقادیر اندکی نیتروژن ، گوگرد، سیلیکون و دیگر مواد معدنی مثل قلیایی هایی نظیر سدیم و پتاسیم است.

مراحل احتراق ضایعات کشاورزی شامل چهار مرحله است که عبارتند از: ۱- تبخیر آب موجود، ۲- تغییر شیمیایی (پیرولیز^۱) و تشکیل گازهای قابل احتراق ($\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}$ و دیگر هیدروکربن ها)، ۳- احتراق گازهای تشکیل شده (محصولات یک احتراق کامل شامل آب و CO_2 بوده و محصولات یک احتراق ناقص عبارت از CO ، دوده، قطران و هیدروکربن های نسوخته است)، ۴- سوختن زغال چوب حاصل و تشکیل خاکستر.

از فشرده سازی کاه، قرص هایی به قطر ۸ تا ۱۰ میلی متر، با ارزش حرارتی $16/3 \text{ MJ/kg}$ و چگالی $550 \text{ m}^3/\text{kg}$ (که حدوداً چهار برابر عدل کاه است) ساخته می شود که از آن به عنوان سوخت در دیگ های بخار بزرگ استفاده می شود. با توجه به میزان خاکستر زیاد، این سوخت برای دیگ های بخار کوچک مناسب نیست.

۲،۴،۱ چوب و هیزم

مواد اصلی چوب طبیعی خشک شده در هوا شامل ۴۶٪ سلولز ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) و ۴۰٪ مواد سلولزی تشکیل دهنده بافت های چوبی ($\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_{11}$) است که یا به صورت مستقیم سوخته و یا به زغال چوب (char coal) تبدیل شده و مورد مصرف قرار می گیرند. تا اوایل قرن بیستم چوب یکی از بزرگترین منابع سوخت مورد استفاده بود. میزان رطوبت هیزم بر نحوه سوختن و انرژی آزاد شده از آن تاثیر دارد. میزان رطوبت حاصل از هیزم تر، بسته به نوع آن، ۷۰ تا ۱۰۰ درصد بیشتر از هیزم خشک است. میزان رطوبت هیزم خشک ۲۰ تا ۲۵ درصد است. میزان انرژی واحد حجم^۲ هیزم، بسته به نوع چوب آن، بین $16/4$ تا $33/8$ مگا ژول است. این سوخت تجدیدپذیر محسوب می شود.



شکل ۱۱،۱ چوب و هیزم

۱ - pyrolysis یا آتشکافت: تجزیه شیمیایی ملکول های سنگین به اجزای ساده تر در اثر اعمال حرارت در یک فضای کم اکسیژن را گویند.

۲- واحد حجم چوب و هیزم cord نام دارد که برابر 128 ft^3 یا تقریباً $3/62 \text{ m}^3$ است. به یک متر مکعب نیز یک stere گفته می شود.

از خصوصیات این سوخت می توان به موارد زیر اشاره کرد:



۱- به آسانی می سوزد (اگر در تکه های کوچک باشد).

۲- در هوای اضافی با شعله های بلند می سوزد.

۳- خاکستر کمی دارد.

۴- گوگرد آن ناچیز است.

۱،۴،۳ زغال چوب

زغال چوب پسماند سیاه رنگی است که از طریق حذف رطوبت

شکل ۱۲،۱ زغال چوب

و مواد فرار از چوب و مواد گیاهی (و گاه حیوانی) به دست آمده

و شامل کربن ناخالص است. زغال چوب طی فرآیند آتشکافت موادی مثل چوب ، شکر و استخوان در غیاب اکسیژن به دست می آید. ماده ترد ، سبک ، متخلخل و سیاه رنگ حاصل از این فرآیند ظاهری شبیه زغال سنگ دارد. این ماده حاوی ۵۰ تا ۹۵ درصد کربن بوده و بقیه اجزای آن مواد فرار و خاکستر است. ارزش حرارتی زغال - چوب حدود ۳۲۰۰۰ کیلوژول بر کیلوگرم است. زغال چوب به صورت فله ای، قالبی (briquette) و اکستروود مصرف می شود. در حالت قالبی زغال چوب حاصل از خاک اره و ضایعات چوبی به همراه چسب (معمولاً نشاسته) و مواد افزودنی (مثل زغال سنگ، به عنوان منبع حرارتی)، کربن معدنی (به عنوان منبع حرارتی) ، بُراکس، نیترات سدیم (به منظور اشتعال)، آهک (سفیدکننده خاکستر)، خاک اره (به منظور اشتعال) و موادی مثل پارافین و حلال های نفتی (به منظور اشتعال) (به شکل قالب درآمده و زغال اکستروود نیز از طریق اکستروود چوب آسیاب شده یا کربن دار شده، بدون استفاده از چسب، به صورت استوانه ای تهیه می شود. زغال اکستروودی که از چوب آسیاب شده ساخته می شود باید بعداً کربن دهی شود). از زغال چوب در پخت و پز، فیلترسازی و تصفیه آب، نقاشی (مداد و زغال نقاشی)، پرورش گل، داروسازی (داروی ضد نفخ و مناسب برای هضم غذا) استفاده می شود. در گذشته و تا قبل از کاربرد کک، در صنعت ذوب آهن از زغال چوب استفاده می شد. در سال های پس از جنگ جهانی دوم در ژاپن و در حال حاضر در کره شمالی از زغال چوب به عنوان سوخت اتوبوس استفاده شده است.



شکل ۱۴،۱ مداد زغالی



شکل ۱۳،۱ اتوبوس با سوخت زغال چوب در ژاپن

۴،۴،۱ زغال سنگ

زغال سنگ یک سنگ آلی قابل احتراق است که بیشتر از کربن، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است. از زغال سنگ به منظور گرمایش و یا استفاده از محصولات جانبی آن استفاده می شود. مصرف عمده زغال سنگ در جهان در صنعت برق است (حدود $\frac{2}{3}$ نیروگاه های جهان از سوخت زغال سنگ استفاده می کنند). از کک که یک محصول زغال سنگ است نیز بیشتر در صنعت تولید آهن و فولاد استفاده می شود. عمر ذخایر شناخته شده زغال - سنگ، با نرخ مصرف فعلی، ۴۰۰ سال برآورد می شود.



شکل ۱۵،۱ زغال سنگ

۱,۴,۴,۱ نحوه تشکیل زغال سنگ

زغال سنگ از بقایای درختان ، بوته ها و سایر گیاهان زنده ای به وجود آمده است که میلیون ها سال پیش در هنگامی که آب و هوای زمین ملایم و مرطوب بود رشد و نمو می کردند. پس از اتمام عمر این گیاهان در باتلاق ها فرو افتاده و در کف آن جای گرفته اند. به مرور با پوشیده شدن این گیاهان توسط لایه های گل و رسوب فشار زیادی بر روی آن ها وارد شد. عدم وجود اکسیژن و سال ها فشار ناشی از لایه های زمین موجب تشکیل رگه های زغال سنگ شده است. هر چه فشار وارد در محلی بیشتر باشد کربن بیشتری در زغال سنگ ایجاد شده و جنس آن نیز سخت تر می شود.



شکل ۱۶,۱ نحوه تشکیل زغال سنگ

اگر چه برخی از معادن زغال سنگ ۴۰۰ میلیون سال قبل ، در دوره سوم زمین شناسی (همزمان با دوره انسان سیلوری (Silurian)) تشکیل یافته است (ویژگی این دوره ظهور گیاهان خشکی است)، اما قسمت اعظم این ذخایر تقریباً ۲۵۰ میلیون سال پیش ، در اواخر دوره کربونیفر (Carboniferous) پدید آمدند (دوره کربونیفر یا کربن خیز در پایان دوران اول زمین شناسی بوده و در حدود ۳۴۵ میلیون سال قبل آغاز شد). پس از مساعد شدن شرایط برای رشد سرخس های بسیار عظیم دانه دار و درختان بدون گل غول پیکر ، در باتلاق ها، در هنگام از بین رفتن آن ها این گیاهان به داخل باتلاق فرو افتاده و به دلیل کمبود اکسیژن ، فرآیند فساد بی هوازی آن ها صورت گرفت. به مرور بقایای این گیاهان به ماده ای لجن مانند به نام پیت (Peat) تبدیل

شدند. وجود پیت در جاهایی اتفاق می‌افتد که فشار لایه های زمین کمتر است^۱. پیت بسته به درجه فساد ، وضعیت متفاوتی داشته و می‌تواند دارای رنگ قهوه‌ای و ظاهر اسفنجی تا رنگ سیاه و ظاهری فشرده داشته- باشد. با پیشروی دریا بر روی این ته‌نشست ها، رسوبات معدنی نیز بر روی آنها فرو نشسته و پیت در زیر فشار به وجود آمده خشک و سخت شده و به زغال سنگ پیت و لنیت یا لیگنیت، که به زغال سنگ قهوه‌ای نیز موسوم است، تبدیل شد .

فشار بیشتر و گذشت زمان ، باعث تبدیل زغال سنگ فوق به زغال سنگ قیری (Bituminous) را به وجود آورد. اعمال فشارهای بیشتری که ناشی از چین خوردگی پوسته زمین و تشکیل رشته کوه‌های عظیم بود، سخت‌ترین و مرغوب‌ترین زغال سنگ ، یعنی آنتراسیت (anthracite)، را به وجود آورد. کیفیت زغال- سنگ بر اساس نسبت مقدار کربن تثبیت شده به مقادیر رطوبت و ماده فرّار آن (ماده‌ای که بر اثر حرارت به گاز تبدیل می‌شود)، تعیین می‌گردد . اگر آنتراسیت میلیون ها سال دیگر تحت فشار لایه‌های زمین قرار بگیرد به الماس تبدیل می‌شود.



شکل ۱۷,۱ سنگ الماس با برش برلیان

با توجه به ترکیب شیمیایی و میزان رطوبت، موارد مصرف زغال سنگ متفاوت است. طبقه بندی زغال- سنگ معمولاً برحسب درصد کربن موجود در آن صورت می‌گیرد. در صورت افزایش میزان رطوبت ، ارزش حرارتی زغال سنگ کاهش می‌یابد. با توجه به فراوانی و ارزانی این سوخت در جهان، در مقایسه با سوخت‌های نفتی، در حال حاضر مصرف زغال سنگ بسیار گسترده است. از محصولات جانبی عمده زغال سنگ کک و قطران^۲ را می‌توان نام برد. از دیگر موارد مصرف آن نیز می‌توان به سوخت موتورهای حرارتی اشاره کرد.

۱ - در حال حاضر پیت بیشتر در ایرلند یافت می‌شود (در آن جا به آن turf می‌گویند). روستاییان ایرلندی پیت را به شکل آجر از سطح زمین بریده و پس از خشک کردن از آن عنوان سوخت خانگی استفاده می‌کنند.

۲ - قطران یک ماده تیره رنگ لزج است که در ساخت پلاستیک ،عطر،مواد ضدبید گلوله‌ای شکل،دارو،رنگ،مواد منفجره و... استفاده می‌شود.

۲,۴,۴,۱ طبقه بندی زغال سنگ

طبقه بندی زغال سنگ را درجه آن گویند که نشانگر تغییر ترکیب شیمیایی زغال سنگ در سری سوخت فسیلی جامد است. این طبقه بندی بر اساس روش های زیر صورت می گیرد:

۱- آنالیز نهایی (عنصری) (ultimate(elemental) analysis): که شامل تجزیه و تعیین درصد وزنی کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در زغال سنگ است.

۲- آنالیز تقریبی (proximate analysis): که شامل تجزیه و تعیین درصد وزنی رطوبت، خاکستر، مواد فرار و کربن ثابت^۱ زغال سنگ است که دو مورد آخر بر ارزش حرارتی تاثیر عمده ای دارند.

مقدار دقیق ارزش حرارتی زغال سنگ از طریق آزمون گرماسنجی در آزمایشگاه تعیین می شود. برای هنگامی که درصد اکسیژن موجود در زغال سنگ از ۱۰٪ کمتر است، Dulong رابطه تقریبی زیر را برای تعیین ارزش حرارتی زغال سنگ پیشنهاد داده است:

$$Q = 337C + 1442(H - O/8) + 93S$$

که در فرمول فوق C، H، O و S به ترتیب درصدهای جرمی کربن، هیدروژن، اکسیژن و گوگرد بوده و Q نیز ارزش حرارتی زغال سنگ بر حسب کیلوژول بر کیلوگرم است.

۳,۴,۴,۱ درجه بندی زغال سنگ

بر حسب درصد کربن، زغال سنگ ها به انواع آنتراسیت، قیری، نیمه قیری و لیگنیت تقسیم می شوند. آنتراسیت - نوعی زغال سنگ است که رنگ آن سیاه براق بوده، بیشترین درصد کربن و کمترین درصد مواد فرار را نسبت به بقیه انواع زغال سنگ داشته و سوزاندن آن دشوار است، ولی در صورت سوختن بدون دود می سوزد. به دلیل سختی آنتراسیت، استخراج آن بسیار دشوار بوده و در عین حال کمیاب تر از بقیه انواع است. با توجه به کربن زیاد و گوگرد کم آن از آنتراسیت بیشتر در صنایع شیمیایی و متالورژی استفاده می شود.

قیری - این نوع زغال سنگ فراوان ترین و پرمصرف ترین زغال سنگ ها است که بویی شبیه قیر دارد. ارزش حرارتی زغال سنگ قیری بالا بوده و از آن در تولید کک استفاده می شود. درصد کربن ثابت و ارزش حرارتی آن از زغال سنگ های نیمه قیری و لیگنیت بالاتر است. بر حسب برآوردهای زمین شناسان برای تولید هر متر ضخامت زغال سنگ قیری به حداقل هفت متر لایه گیاهی فشرده نیاز است. کلیه کک های تولیدی در

۱ - کربن ثابت (قطعی) (سوخت جامدی است که پس از جدا شدن مواد فرار باقی مانده و عمدتاً شامل کربن (و اندک اجزایی مثل هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و گوگردی که به همراه مواد فرار خارج نشده اند). است. میزان کربن ثابت نشانگر مقدار تقریبی ارزش حرارتی زغال سنگ است.

متالورژی از این نوع زغال سنگ است. زغال سنگ قیری نرم تر از آنتراسیت بوده و در هنگام سوختن دود می کند (در دنیا فقط زغال قیری حاصل از معادن ویرجینیای جنوب غربی بدون دود است).



شکل ۱۸،۱ زغال سنگ آنتراسیت

نیمه قیری - این نوع زغال سنگ درصد کربن کمتر و رطوبت بیشتری نسبت به زغال سنگ نوع قیری دارد.



شکل ۲۰،۱ زغال سنگ نیمه قیری



شکل ۱۹،۱ زغال سنگ قیری

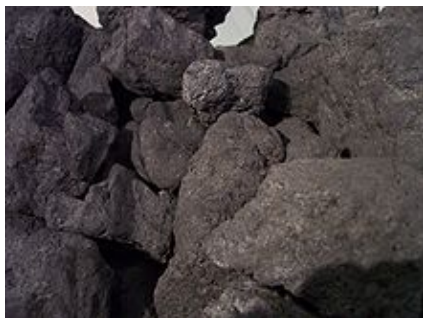


شکل ۲۱،۱ زغال سنگ لیگنیت

لیگنیت - پایین ترین درجه زغال سنگ بوده که از رسوبات واقع در زیر پیت به دست می آید. در مقایسه با انواع دیگر این نوع زغال سنگ کمترین درصد کربن و بیشترین درصد رطوبت را دارد. ظاهر لیگنیت شبیه چوب بوده و قهوه ای رنگ است. این زغال جاذب رطوبت بوده و در هنگام سوختن با شعله بلند و دود زیاد می سوزد.

جدول ۱۰،۱ خصوصیات چوب و هیزم، و انواع زغال سنگ

نوع ماده	%C	%H ₂	%N ₂	%O ₂	%S ₂	%خاکستر	ارزش حرارتی kJ/kg
چوب و هیزم	۴۹	۶	۰/۵	۴۳	۰/۵	۰/۶	۴،۷۲۵
لیگنیت	۶۰-۷۵	۵-۵/۷	۱/۱	۲۲/۸	۰/۶	-	۲۳،۲۶۰
قیری	۷۸-۸۰	۴/۲۵-۵/۶	۱/۴	۹/۷	۱/۵	-	۳۲،۱۰۰
نیمه قیری	۷۵-۷۸	۵/۱-۵/۶	۱/۶	۱۹	۱/۶	-	۲۹،۵۶۰
آنتراسیت	۹۱-۹۴	۲/۸-۳/۸	۱/۲	۳/۳	۰/۹۷	-	۳۲،۵۶۰



۵،۴،۴،۱ کک (coke)

کک یک ماده کربن دار است که از تقطیر تخریبی (destructive distillation) زغال سنگ قیری کم خاکستر و کم گوگرد حاصل می شود . کک حاصل از زغال سنگ ،خاکستری رنگ ، سخت و متخلخل است.کک در طی فرآیند پخت زغال

شکل ۲۴،۱ - کک

سنگ در یک کوره بدون هوا در دمای حدود ۲۰۰۰ °C ، با خروج اجزای فرّار آن (شامل آب ، گاز و قطران زغال سنگ) به دست می آید.در طی این فرآیند کربن و خاکستر پسماند در هم ذوب می شوند.در حال حاضر دارند برای تولید کک بیشتر از زغال سنگ هایی استفاده می شود که اجزای فرّار بیشتری دارند (درصد ۲۶ تا ۲۹ اجزای فرّار در زغال سنگ مناسب ترین مقدار است) ، پس ممکن است برای ایجاد درصد مناسب مواد فرّار، زغال سنگ های مختلف با هم ممزوج شوند. زغال سنگ های قیری مورد استفاده باید ویژگی هایی از نظر مقادیر رطوبت،خاکستر ،گوگرد، مواد فرّار ،قطران و میزان شکل پذیری (plasticity) داشته باشند. کک به عنوان سوخت و همچنین ماده احیاکننده در ذوب سنگ آهن در کوره های بلند به کار می رود.در هنگام سوختن کک دود ناچیزی تولید می شود(برخلاف زغال سنگ های قیری). در صورت ترکیب کک سپر حرارتی خوبی بوده و از آن در " برنامه فضایی آپولو" نیز استفاده شده است(در فضاپیماهای جدیدتر نیز ترکیبات دیگری از آن استفاده

می‌شود). در فرآیند تولید کک، از طریق عبور آب از روی بستر کک گداخته ، Syngas و گاز آبی (مخلوط CO و H₂) ، و از طریق عبور هوا از روی بستر کک گداخته ، گاز سنتز و گاز مولد تولید می‌شود. به دلیل تخلخل، سنگینی ویژه کک تنها ۰/۷۷ است. مقدار آب موجود در کک ، در انتهای فرآیند تولید در حد صفر است ولی به دلیل سرمایش کک توسط پاشش آب (در روش های جدید با هوا خنک می‌شود). و همچنین تخلخل کک در حدود ۳ تا ۶ درصد آب را در خود جای می‌دهد. از کک در موتورهای حرارتی و همچنین در ساخت نوک مداد استفاده می‌شود. در پالایش نفت خام، در طی فرآیند کراکینگ نیز مقداری ماده پسماند به صورت کک باقی می‌ماند که به آن کک نفتی می‌گویند.



۱،۴،۴،۶ پیت (زغال سنگ نارس)

در طی فرآیند تشکیل زغال سنگ ، گیاهان دفن شده در معرض تغییرات ناشی از فساد میکروبی، فشردگی، اعمال گرما و مرور زمان قرار می‌گیرند.

شکل ۱،۲۵- پیت

پیت مربوط به دوره اولیه تشکیل زغال سنگ بوده و در آن اجزای گیاهی دست نخورده (مثل ریشه، پوست، تخم و...) ، گیاهان پوسیده و گاه زغال چوب (مربوط به مرحله انباشت) مشاهده می‌شود. پیت عموماً در محیط‌های پر آب مثل باتلاق و مرداب یافت می‌شود. در صورتی که رسوبات روی پیت را بپوشانند به مرور به زغال سنگ تبدیل می‌شود. به دلیل درصد رطوبت بالا (تا ۶۰٪) و ارزش حرارتی پایین این سوخت قابلیت استفاده صنعتی را ندارد. چگالی پایین پیت نیز موجب افزایش حجم ذخیره‌سازی آن می‌گردد. در مناطق روستایی کشور ایرلند از پیت به عنوان سوخت استفاده می‌شود.

۵،۱ سوخت و واکنش هسته‌ای

سوخت هسته‌ای ماده‌ای است که به منظور تولید انرژی هسته‌ای از طریق واکنش‌های شکافت یا گداخت هسته مصرف می‌شود. سوخت‌های هسته‌ای چگال‌ترین منبع انرژی موجود هستند. در چرخه سوخت هسته‌ای منظور از سوخت هسته‌ای خود سوخت یا اجسام فیزیکی (مثل دسته‌ای از میله‌های سوخت) است که ماده سوخت را به همراه مواد مربوط به سازه، تعدیل‌کننده‌های نوترون (neutron moderating) یا بازتابنده نوترون تشکیل می‌دهند.

تبدیل خود به خود یا مصنوعی برخی از هسته‌های اتم‌ها به هسته‌های دیگر را واکنش‌های هسته‌ای - گویند. این تبدیل در نتیجه بر هم خوردن ترکیب ساختمان هسته یا تغییر در تعداد نوکلئون‌ها (یعنی اجزای درون هسته اتم مثل پروتون و نوترون) صورت می‌گیرد. در طی این واکنش انرژی زیادی به صورت حرارت یا تابش آزاد می‌شود.

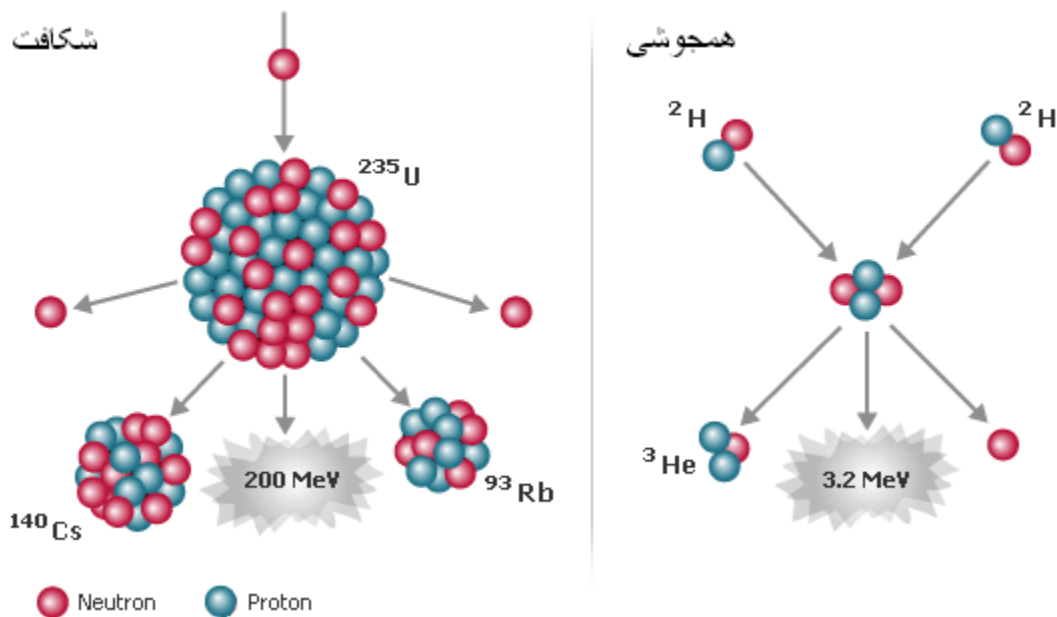
۱,۵,۱ انواع واکنش‌های هسته‌ای

بسته به نوع مواد پرتوزای استفاده شده، واکنش‌های هسته‌ای به دو صورت **شکافت** و **همجوشی** (گداخت) انجام می‌گیرند.

- در طی شکافت هسته (Nuclear fission)، هسته‌های سنگین به دو هسته غیر مساوی تقسیم می‌شوند. این فرآیند با آزادسازی مقدار زیادی انرژی همراه است.
- در طی همجوشی (گداخت) هسته‌ای (Nuclear fusion) هسته‌های کوچک با هم ترکیب شده و هسته‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند.

در هر دو حالت چندین میلیون الکترون‌ولت (MeV) انرژی آزاد می‌شود (در واکنش شکافت هسته اورانیوم مقدار آن به ۲۰۰ میلیون الکترون‌ولت می‌رسد)، زیرا به دلیل وجود انرژی پیوند بیشتر، محصولات پایدارتر از واکنش کننده‌ها هستند. لازم به ذکر است که در سوختن یک سوخت فسیلی مثل زغال سنگ، علاوه بر تولید آب و دی‌اکسید کربن حدود ۱/۶ کیلووات ساعت بر کیلوگرم (حدود ۱۰ الکترون‌ولت به ازای هر اتم کربن) انرژی آزاد می‌شود که در مورد سایر واکنش‌های شیمیایی نیز در همین حدود است. انرژی حاصل از واکنش‌های همجوشی حدود ۸ برابر بیشتر از انرژی ناشی از واکنش‌های شکافت هسته‌ای است، ولی از آن جا که هسته‌ها همدیگر را دفع می‌کنند حفظ واکنش‌های همجوشی دشوارتر است. میزان پسماند هسته‌ای در واکنش‌های همجوشی کمتر از واکنش‌های شکافت هسته است.

بسته به نوع کاربرد، در واکنشگاه‌ها از یکی از این دو نوع واکنش بهره می‌گیرند. در واکنشگاه دو میله ماده پرتوزا قرار می‌گیرد که یکی به‌عنوان سوخت و دیگری به‌عنوان آغازگر به کار می‌رود. میزان این دو ماده بسته به نوع واکنش، اندازه واکنشگاه و نوع فرآورده نهایی به دقت محاسبه و کنترل می‌شود. در واکنشگاه هسته‌ای همیشه دو عنصر پرتوزا به یک یا چند عنصر پرتوزای دیگر تبدیل می‌شوند که این عناصر به دست آمده مورد مصرف صنعتی یا پزشکی داشته و یا به صورت پسماند هسته‌ای نابود می‌شوند. حاصل این فرآیند مقادیر زیادی انرژی است که به صورت امواج هسته‌ای و الکترومغناطیس آزاد می‌گردد. این امواج شامل ذرات نوترینو، آلفا، بتا و گاما، نوری و فروسرخ است که باید بطور کامل کنترل شوند. پرتوهای آلفا، بتا و گامای تولیدی توسط واکنش هسته‌ای، برای تولید ایزوتوپ‌های ویژه در



شکل ۱، ۲۷- واکنش های هسته ای شکافت و همجوشی

راکتورهای مجاور به عنوان محرکی برای ایجاد واکنش های هسته ای دیگر به کار می روند. انرژی گرمایشی حاصل از این واکنش و تبدیل این عناصر پرتوزا در واکنشگاه های صنعتی برای تولید بخار آب و تولید برق بکار می رود. برای نمونه انرژی حاصل از واکنش یک گرم اورانیوم معادل انرژی گرمایشی یک میلیون لیتر نفت خام است. کاملاً واضح است که با توجه به سطح پایداری ماده پرتوزا در واکنشهای هسته ای این میزان انرژی تا چه حد مقرون به صرفه خواهد بود.

۱، ۵، ۱، ۱ شکافت هسته ای

شکافت هسته ای فرآیندی است که در آن یک اتم سنگین مانند اورانیوم^۱ به دو اتم سبکتر تبدیل می شود. وقتی هسته ای با عدد اتمی زیاد شکافته شود، بر پایه فرمول اینشتین، مقداری از جرم آن به انرژی

۱ - اورانیوم (U) با عدد اتمی ۹۲ عنصری رادیواکتیو است که در جدول تناوبی جزء خانواده actinide است. نقطه ذوب آن 1135°C و وزن اتمی آن ۲۳۸/۰۳ است. اورانیوم چهار میلیونیم جرم پوسته زمین را تشکیل می دهد (بیش از مقدار تنگستن، مولیبدن و نقره و صد برابر طلای موجود در زمین) و از این نظر شصتمین عنصر فراوان در سطح زمین است. اورانیوم در اسیدهای نیتریک و هیدروکلریک قابل حل و در قلیایی ها غیر قابل حل است. اورانیوم طبیعی هرگز به صورت آزاد موجود نبوده و به شکل اکسید یا نمک های معدنی یافت می شود. حدود ۲ ppm از قشر سطحی زمین را اورانیوم تشکیل می دهد که از نظر فراوانی ۴۸

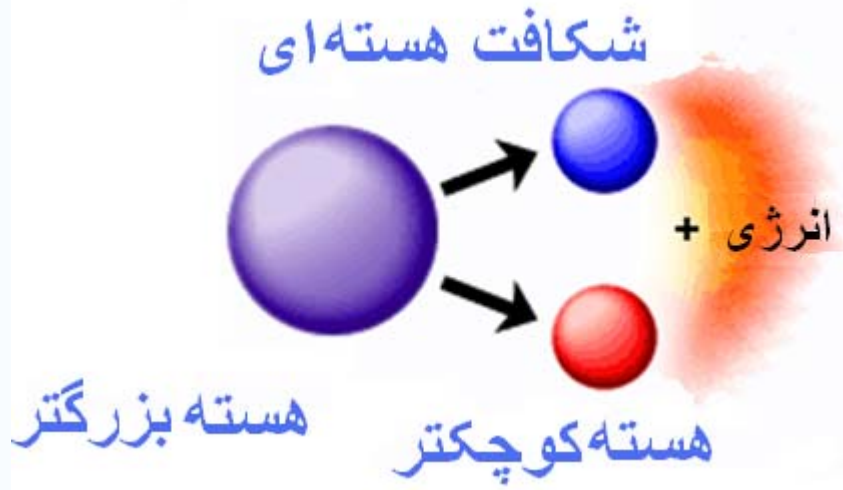
تبدیل می‌شود. از این انرژی در تولید برق (در نیروگاه هسته‌ای) یا تخریب (سلاح‌های هسته‌ای) استفاده می‌شود.

زمانی که "اوتوهان" و "فریتز شاسروئن"، دانشمندان آلمانی قصد داشت از طریق بمباران اورانیوم توسط نوترون آن را به رادیوم تبدیل کنند دریافتند که در نتیجه این آزمایش به اتم بسیار کوچک‌تری دست یافته‌اند. تا آن زمان، به دلیل ایجاد سایه‌های به رنگ‌های نارنجی، زرد، قهوه‌ای و سبز تیره تنها استفاده اقتصادی از اورانیوم در رنگ‌آمیزی سرامیک بود. در تمام واکنش‌های هسته‌ای که تا آن زمان شناخته شده بود تنها ذرات کوچک از هسته جدا می‌شدند اما در آزمایش اوتوهان یک تقسیم بزرگ رخ داد. "لایز میتنر" و "اوتو فریش" دریافتند که فرآورده این بمباران نوترونی **باریوم** است. جرم هر اتم اورانیوم هنگام تبدیل به ذرات کوچک‌تر به اندازه یک پنجم جرم یک پروتون کاهش می‌یابد. این جرم مطابق رابطهٔ اینشتین $E=mc^2$ به انرژی تبدیل شده است. به خاطر شباهت تقسیم هسته با تقسیم سلولی، میتنر و فریش آن را **شکافت** نامیدند.

پس از برخورد، ابتدا اتم اورانیوم ۲۳۵ توسط یک نوترون متلاشی شده تا همراه با تابش پرتوهای رادیو اکتیو به دو عنصر باریوم ۱۴۱ و کریپتون ۹۲ تقسیم شده و به پایداری می‌رسد، ولی در ضمن سه عدد نوترون دیگر آزاد می‌کند که هر یک موجب شکافت یک هسته اورانیوم دیگر می‌شوند. این واکنش زنجیره‌ای مرتب ادامه پیدا می‌کند.

کشف انرژی هسته‌ای در جریان جنگ جهانی دوم صورت گرفت و اکنون در شبکه برق بسیاری از کشورها هزاران کیلو وات تهیه می‌کند (نیروگاه هسته‌ای). بحران انرژی بر اثر بالا رفتن قیمت نفت در سال ۱۹۷۳ موجب استفاده بیشتر از انرژی شکافت هسته‌ای شد. در حال حاضر کشورهای اروپایی انرژی هسته‌ای را تنها انرژی می‌دانند که می‌تواند در اکثر موارد جایگزین نفت شود.

امین عنصر محسوب می‌شود. حدود ۹۹٪ اورانیوم خالص U_{238} ، کمتر از یک درصد آن U_{235} و مقادیر ناچیزی هم U_{234} در آن وجود دارد. در حالت مصنوعی ایزوتوپ‌های U_{233} ، U_{237} و U_{239} نیز تولید می‌شوند (کلاً ایزوتوپ‌ها از عدد جرمی ۲۲۲ تا ۲۴۲ هستند). انرژی یک کیلوگرم U_{235} برابر ۲۵۰۰ تن زغال سنگ است (یک کیلوگرم U_{235} معادل مکعبی به ضلع ۵ سانتی متر است که می‌تواند حداقل ۴۸ ساعت برق شهر بزرگی مثل تهران را بدهد).



شکل ۲۸،۱ شکافت هسته‌ای

در واکنش های شکافت هسته‌ای مقادیر زیادی انرژی آزاد می‌گردد (در حدود 200 MeV)، اما مسئله قابل توجه تر این است که نتیجه شکافتن هسته U^{235} ، آزادی بیش از دو نوترون (به طور میانگین $2/5$ نوترون) است که می‌تواند دو هسته دیگر را شکافته و چهار یا تعداد بیشتری نوترون را به وجود آورند. این چهار نوترون نیز چهار هسته U^{235} را می‌شکند. چهار هسته شکافته شده تولید هشت نوترون می‌کنند که آن‌ها نیز قادر به شکافتن همین تعداد هسته اورانیوم هستند. در ادامه، شکافت هسته‌ای و آزاد شدن نوترون‌ها به سرعت به صورت زنجیروار تکثیر و توسعه می‌یابد. در هر دوره تعداد نوترون‌ها دو برابر می‌شود، در یک لحظه از واکنش زنجیری خود به خودی، شکافت هسته‌ای شروع می‌شود. در واکنش های کنترل شده هسته‌ای تعداد شکافت در واحد زمان و مقدار انرژی به تدریج افزایش یافته و پس از رسیدن به مقداری دلخواه ثابت نگه داشته می‌شود.

۱،۱،۵،۱،۱ مواد مناسب برای شکافت

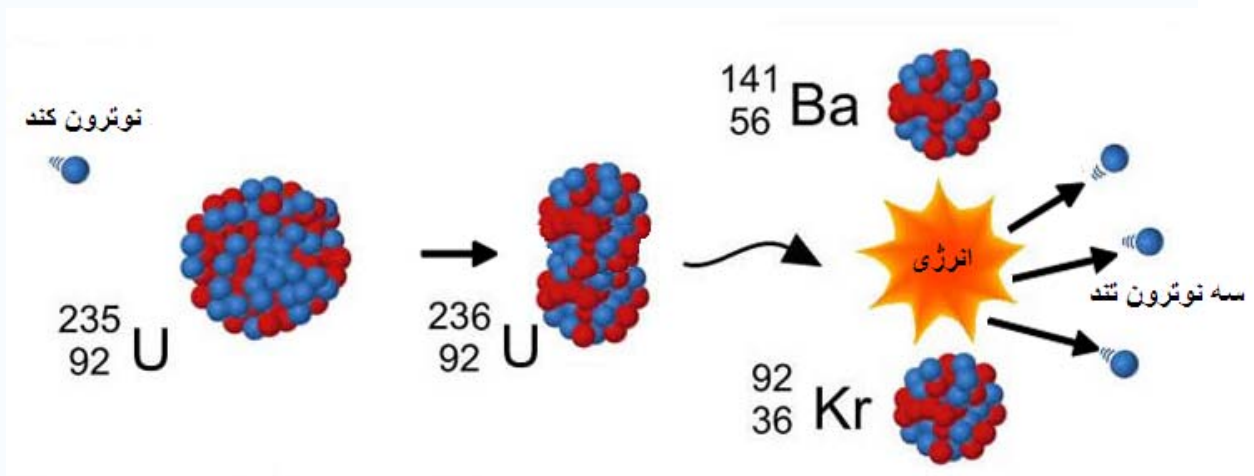
توان هسته‌ای را می‌توان با استفاده از دو عنصر اورانیوم و توریم^۱ به دست آورد. اورانیوم معدنی یک منبع شکافت هسته است در حالی که توریم باید در یک رآکتور هسته‌ای به سوخت قابل شکافت تبدیل شود. کلیه ایزوتوپ‌های این دو عنصر رادیواکتیو هستند.

مواد ناپایدار تا رسیدن به حالت پایدار، از خود انرژی گسیل می‌کنند. معمولا عناصری شکافت‌پذیر هستند که وزن اتمی آنها بالای ۱۵۰ باشد، مثل U^{235} و U^{238} که در معادن یافت می‌شوند. ۹۹/۳ درصد

^۱ - توریم تنها از یک ایزوتوپ توریم-۲۳۲ تشکیل شده و میزان فراوانی آن در پوسته زمین سه برابر اورانیوم است (در حد سرب و گالیوم و یک پنجم مس).

اورانیوم معادن ^{238}U بوده و تنها ۰/۷ درصد آن ^{235}U است. از طرفی ^{235}U با نوترون های کند پیشرو واکنش نشان می دهد، در حالی که ^{238}U تنها با نوترون های تند کار می کند. از آن جا که ^{235}U عملکرد بهتری دارد ، بنابر این در نیروگاه های هسته ای از ^{235}U به عنوان سوخت استفاده می شود؛ ولی به دلیل اینکه در طبیعت کم تر یافت می شود ، باید غنی سازی اورانیوم صورت بگیرد.

چگونگی شکافت ^{235}U : در این واکنش ، وقتی نوترون کند به ^{235}U برخورد می کند به ^{236}U تحریک شده تبدیل شده و در نهایت به باریوم (Ba) ، کریپتون (Kr) و سه نوترون تند همراه با 177 MeV انرژی آزاد تبدیل می شود. پس در واکنش اخیر به ازای هر نوکلئون حدود 1 MeV انرژی آزاد می شود. در واکنش های شیمیایی مثل انفجار ، به ازای هر مولکول حدود 30 MeV انرژی ایجاد می شود. لازم به ذکر است در رآکتورهای هسته ای که با نوترون کار می کنند، طبق واکنش های به عمل آمده ۲ الی ۳ نوترون سریع تولید می شود. حتما باید این نوترون های سریع، کند شوند. از شکافت هر کیلوگرم ^{235}U $18/7$ میلیون کیلووات ساعت گرما آزاد می شود. اورانیوم طبیعی که به راحتی قابل شکافت نیست، ۰/۷۱ درصد ^{235}U دارد. آغازسازی واکنش شکافت ، حتی با اعمال 1 MeV نیز دشوار است. برای افزایش این احتمال تا چند صد برابر ، نوترون ها از طریق برخورد الاستیک با هسته های سبک مثل هیدروژن، دوتریوم و کربن کند می شوند. این امر اساس طراحی رآکتورهای شکافت را تشکیل می دهد.



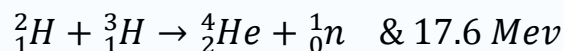
اورانیوم یک ماده واکنش زا بوده و علیرغم فراوانی به صورت خالص یافت نشده و همواره به صورت اکسید (UO_2 یا U_3O_8) موجود است. درجه اورانیوم استخراج شده از معادن در حالت اقتصادی ۰/۲٪ است (۲ کیلوگرم در تن) . در آب دریا نیز اورانیوم وجود دارد ($3 \times 10^{-3}\text{ ppm}$) ولی هزینه استخراج آن بالا است.

۱،۱،۵،۲ مشکلات استفاده

به دلیل مشکلات استخراج، آماده سازی، نگهداری و حمل و نقل مواد پرتوزای به کار رفته در واکنشگاه‌های تولید برق و مشکلات زیست محیطی که این واکنشگاه‌ها ایجاد می‌کنند باعث محدودیت در تولید برق از طریق این انرژی شده است. باید توجه داشت که میزان تابش در اطراف واکنشگاه‌های هسته‌ای به اندازه‌ای بالا است که در پیرامون آن‌ها، برای موجودات زنده امکان زیست وجود ندارد. پس برای جلوگیری از نشت امواج الکترومغناطیس به بیرون، در هر یک از رآکتورهای هسته‌ای، پوشش بسیار ضخیمی از بتن همراه با فلزات سنگین ساخته می‌شود. بدون این پوشش‌ها تا کیلومترها پیرامون واکنشگاه، سکونت موجودات زنده امکان پذیر نخواهد بود.

۲,۵,۱ همجوشی هسته‌ای

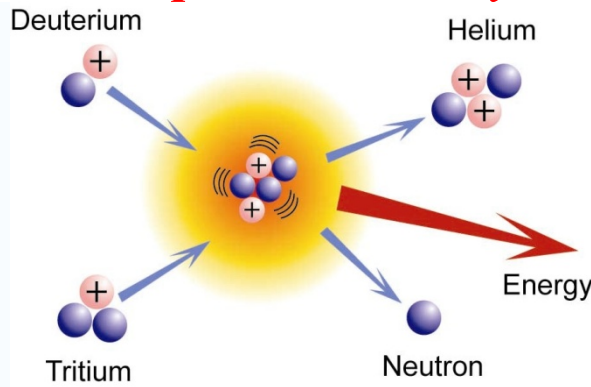
همجوشی هسته‌ای فرآیندی عکس شکافت هسته‌ای است. در فرآیند همجوشی هسته‌ای، هسته‌های سبک مانند هیدروژن، دوتریوم و تریتیوم در یکدیگر گداخته شده و در نتیجه هسته‌های سنگین‌تر و مقداری انرژی تولید می‌شود. مثلاً از فرآیند همجوشی هسته‌ای دوتریوم و تریتیوم، هلیوم به علاوه یک نوترون و مقدار 17.6 MeV انرژی آزاد می‌شود:



برای اینکه همجوشی امکان پذیر باشد هسته‌هایی که در واکنش وارد می‌شوند باید دارای انرژی جنبشی کافی باشند تا بر میدان الکترواستاتیکی پیرامونشان فائق آیند. بنابر این دماهای وابسته به واکنش‌های همجوشی فوق العاده بالا است.

جرم هسته، m ، با توجه به تعداد پروتون‌ها، Z ، جرم پروتون، m_p ، تعداد نوترون‌ها، N ، و جرم نوترون، m_n ، از معادله زیر به دست می‌آید:

$$m = Z \times m_p + N \times m_n$$



شکل ۳۰،۱ - همجوشی هسته ای

از طرف دیگر m همیشه کمتر از مجموع جرم های تشکیل دهنده های منزوی هسته است. این اختلاف توسط فرمول انیشتین، در رابطه هم ارزی جرم و انرژی ، توضیح داده می شود. اگر یک دستگاه مادی دارای جرم m باشد در این صورت دارای انرژی کلی E است. مقدار این انرژی از معادله $E = m C^2$ به دست می آید که در آن C سرعت نور در خلا ، m جرم کل هسته مرکب از نوکلئونها و E مقدار انرژی است که در اثر فروپاشی جرم m تولید می شود. بنابر این اصول انرژی هسته ای بر آزاد سازی انرژی پیوندی هسته استوار است. هر سیستمی که دارای انرژی پیوندی بیشتری باشد پایدارتر است. در واقع جرم مفقود شده در واکنش های هسته ای طبق فرمول $E = m C^2$ به انرژی تبدیل می شود. پس انرژی آزاد شده تابع اختلاف جرم هسته و جرم نوکلئونهای تشکیل دهنده آن است، و معرف کاری است که باید انجام شود تا نوکلئونها از هم جدا شوند.

مزایای همجوشی هسته ای

امتیازات همجوشی هسته ای نسبت به شکافت هسته ای از قرار زیر است:

- منابع سوخت آن بسیار فراوان است. به عنوان مثال دوتریوم حدود ۱۵۳٪ درصد اتمی از هیدروژن های آب اقیانوسها را تشکیل می دهد. تریتیوم نیز در فرآیند جذب نوترون توسط لیتیوم قابل تولید است.
- به ازاء هر نوکلئون از ماده سوخت، انرژی تولیدی نسبت به روش شکافت بیشتر است.
- معضل پسماندهای هسته ای را ندارد.
- در هنگام وقوع حوادث احتمالی، رآکتور همجوشی از کنترل خارج نمی شود.

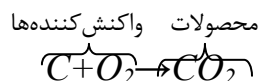
به عنوان مثال درباره انرژی تولیدی یک راکتور همجوشی می‌توان گفت که اگر در یک واکنش همجوشی از یک گالن آب دریا که دارای مقدار کافی دوتریوم است استفاده کنیم، معادل ۳۰۰ گالن گازوییل انرژی بدون آلودگی تولید می‌شود.

فصل دوم – احتراق

۱,۲ تحلیل ترمودینامیکی احتراق

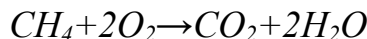
فرآیند احتراق عبارت از اکسایش اجزایی از ترکیب سوخت است که قابلیت اکسید شدن دارند و در نتیجه می‌توان آن را به صورت یک معادله شیمیایی بیان کرد. در طی فرآیند احتراق جرم هر عنصر ثابت باقی می‌ماند بنابراین نوشتن معادلات شیمیایی و حل مسایلی که در بردارنده مقادیری از اجزاء مختلف و متعدد است ، اساساً مستلزم بقای جرم برای هر عنصر است. در این فصل این موضوع به خصوص در هنگام کاربرد آن در فرآیند احتراق بررسی خواهد شد .

در ابتدا واکنش بین کربن و اکسیژن را در نظر بگیرید :



این معادله بیان می‌کند که یک کیلو مول کربن با یک کیلومول اکسیژن واکنش انجام داده و یک کیلومول دی‌اکسیدکربن حاصل می‌شود. همچنین این واکنش بدین معنی است که ۱۲ کیلوگرم (یک کیلومول) کربن با ۳۲ کیلوگرم (یک کیلومول) اکسیژن واکنش یافته و ۴۴ کیلوگرم (یک کیلومول) دی‌اکسیدکربن به دست می‌آید . همه شرکت‌کنندگان در فرآیند احتراق را **واکنش‌کننده‌ها** و همه مواد حاصل از فرایند احتراق را **محصولات احتراق** می‌نامیم.

وقتی یک سوخت هیدروکربنی می‌سوزد، کربن و هیدروژن آن اکسید می‌شوند. برای مثال احتراق متان را در نظر بگیرید :

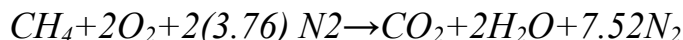


در این واکنش محصولات احتراق شامل دی‌اکسیدکربن و آب است. بسته به درجه حرارت و فشار محصولات احتراق، آب می‌تواند در فازهای بخار، مایع یا جامد ظاهر شود .

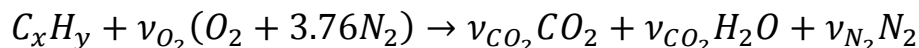
باید به این نکته اشاره کرد که در فرآیند احتراق ، محصولات میانی متعددی در طی واکنش شیمیایی پدید می‌آیند . در این جا ما فقط مواد اولیه و نهایی را در نظر می‌گیریم و به محصولات میانی نمی‌پردازیم اما این موضوع در بررسی تشریحی احتراق، اهمیت بسیار زیادی دارد.

در اغلب فرآیندهای احتراق، به جای اکسیژن خالص این اکسیژن هوا است که مصرف می‌شود. ترکیب هوا در مبنای مولی تقریباً متشکل از ۲۱ درصد اکسیژن، ۷۸ درصد نیتروژن و ۱ درصد آرگون و چند گاز دیگر است. فرض بر این است که به جز اکسیژن، سایر گازهای موجود در هوا در واکنش‌های شیمیایی شرکت نمی‌کنند (مگر خلاف آن ذکر شود). باید به این نکته اشاره کرد که در دماهای بالایی که در موتورهای احتراق داخلی به وجود می‌آید (دماهای بیش از 2000°C)، در عمل میان نیتروژن و اکسیژن واکنشی صورت می‌گیرد که به سبب وجود اکسیدهای نیتروژن در گازهای خروجی موتور، باعث افزایش آلودگی محیط‌زیست می‌شود. در محاسبات احتراق شامل هوا، معمولاً آرگون را در نظر نگرفته و فرض می‌کنیم که هوا از ۲۱ درصد اکسیژن و ۷۹ درصد نیتروژن تشکیل شده است (درصدها حجمی است). با این فرض گاه این نیتروژن را "نیتروژن اتمسفری" نام می‌نهند. نیتروژن اتمسفری (با احتساب آرگون) دارای وزن مولکولی $28/16$ است، ولی وزن مولکولی نیتروژن خالص $28/013$ است. در این فصل فرض بر این است که ۷۹ درصد هوا، نیتروژن خالص است.

فرض وجود ۲۱ درصد اکسیژن و ۷۹ درصد نیتروژن (درصدها حجمی است) در هوا، منجر به این نتیجه می‌شود که به ازای هر مول اکسیژن $3/76$ ($\frac{79}{21}$) مول نیتروژن وجود دارد. بدین ترتیب واکنش احتراق متان با اکسیژن هوا را می‌توان به صورت زیر نوشت:



حداقل مقدار هوای لازم که اکسیژن کافی برای احتراق کامل تمامی کربن، هیدروژن و دیگر اجزاء قابل اکسایش سوخت را تامین می‌کند را **هوای نظری (تئوری)** می‌نامند. در طی احتراق کامل با هوای نظری، در محصولات هیچ اکسیژن خالصی وجود ندارد. معادله واکنش احتراق کامل یک سوخت هیدروکربنی با هوا را می‌توان به صورت ذیل نوشت:



ضرائب مورد استفاده در این معادله را **ضرائب استوکیومتریکی** می‌نامند. با موازنه اتم‌ها، مقدار هوای نظری را می‌توان تعیین نمود:

$$\begin{aligned} \text{C: } \nu_{\text{CO}_2} &= x \\ \text{H: } 2\nu_{\text{H}_2\text{O}} &= y \\ \text{N}_2: \nu_{\text{N}_2} &= 3.76 \times \nu_{\text{O}_2} \\ \text{O}_2: \nu_{\text{O}_2} &= \nu_{\text{CO}_2} + \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = X + Y/4 \end{aligned}$$

و تعداد کل مول‌های هوای لازم برای احتراق کامل یک مول سوخت عبارت است از :

$$n_{AIR} = v_{O_2} \times 4.76 = 4.76 \left(x + \frac{y}{4} \right)$$

این مقدار هوا معادل ۱۰۰٪ هوای نظری است. در عمل، احتراق به صورت کامل صورت نمی‌گیرد مگر آن که هوای ورودی بیشتر از مقدار نظری باشد. دو پارامتر مهم که اغلب برای بیان نسبت سوخت و هوا به کار برده می‌شود عبارت اند از **نسبت هوا - سوخت** (با علامت AF) و عکس آن یعنی **نسبت سوخت-هوا** (FA). این نسبت ها معمولاً بر مبنای جرمی بیان می شود ولی گاهی مبنای مولی نیز به کار برده می شود :

$$AF_{mass} = \frac{m_{air}}{m_{fuel}}$$
$$AF_{mole} = \frac{n_{air}}{n_{fuel}}$$

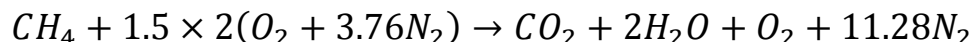
این نسبت‌ها به شکل زیر به وزن‌های مولکولی وابسته اند :

$$AF_{mass} = \frac{m_{air}}{m_{fuel}} = \frac{n_{air}M_{air}}{n_{fuel}M_{fuel}} = AF_{mole} \frac{M_{air}}{M_{fuel}}$$

زیرنویس S برای نشان دادن 100٪ هوای نظری، که مخلوط استوکیومتریک نامیده می شود، به کار برده می‌شود. در یک فرآیند احتراق واقعی، مقدار هوا به صورت کسری از مقدار نظری بر حسب درصد هوای نظری بیان می گردد. در معادله زیر نیز یک نسبت مشابه دیگر به نام **نسبت اکسی‌والان (معادل)** ، به صورت نسبت سوخت-هوای واقعی تقسیم بر نسبت سوخت-هوای نظری تعریف می شود :

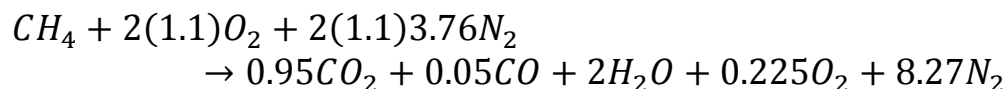
$$\Phi = FA / FA_S = AF_S / AF$$

Φ عکس درصد هوای نظری است. چون درصد هوای نظری و نسبت اکسی‌والان هر دو به صورت نسبتی از نسبت‌های هوا - سوخت استوکیومتری و نسبت هوا- سوخت واقعی بیان می‌شوند، وزن های مولکولی حذف شده و در مبنای جرمی یا مولی ، هر یک از این نسبت‌ها یکسان خواهد بود. در معادله زیر واکنش متان با ۱۵۰٪ هوای نظری نشان داده شده‌است:



در معادله فوق ضرائب استوکیومتری با توجه با بقای جرم برای تمام اتم ها موازنه شده‌اند. مقدار هوایی که در عمل به کار برده می‌شود را می‌توان بر حسب درصد هوای اضافی نیز بیان کرد. هوای اضافی مقدار هوایی است که بیشتر از هوای نظری به کار برده می‌شود، لذا ۱۵۰٪ هوای نظری معادل ۵۰٪ هوای اضافی است. عبارات "هوای نظری"، "هوای اضافی" و "نسبت اکی والان" همگی رایج بوده و اطلاعات یکسانی را در مورد مخلوط سوخت و هوا ارائه می‌دهند.

وقتی مقدار هوای مصرفی کمتر از هوای نظری لازم باشد احتراق ناقص است. اگر تنها اندکی کمبود هوا وجود داشته باشد، نتیجه معمول این است که به دلیل کمبود اکسیژن تمام کربن به دی‌اکسیدکربن (CO_2) تبدیل نشده و برخی از آن به مونواکسیدکربن (CO) تبدیل می‌گردد. اگر مقداری هوای مصرفی بسیار کمتر از هوای نظری باشد، ممکن است در محصولات احتراق مقداری از هیدروکربن‌ها نیز به صورت نسوخته موجود باشند. در طی یک واکنش احتراق واقعی، حتی اگر هوای اضافی نیز به کار برده شود، احتمال دارد در محصولات احتراق مقداری مونواکسیدکربن وجود داشته باشد که مقدار دقیق آن بستگی به برخی از عوامل از جمله اختلاط و تلاطم در حین احتراق، دارد. بنابراین احتراق متان با ۱۱۰ درصد هوای نظری می‌تواند در عمل به صورت زیر باشد:



نقطه شبنم محصولات احتراق

برای تعیین نقطه شبنم محصولات احتراق باید با تعیین فشار جزئی آب موجود در محصولات (P_{H_2O}) از فرمول زیر:

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{محصولات}}} P$$

که در آن P فشار کل محصولات گازی و n تعداد مول است، به جدول آب اشباع مراجعه کرد، دمای اشباع مربوط به این فشار همان نقطه شبنم محصولات احتراق است.

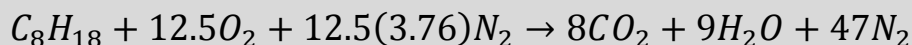
موضوعات مورد بحث در این بخش را با مثال های زیر بررسی می‌کنیم.

مثال ۱,۲

نسبت هوا به سوخت نظری را برای احتراق اکتان (C_8H_{18}) محاسبه کنید.

پاسخ :

معادله احتراق عبارت است از :



نسبت هوا به سوخت مولی عبارت است از :

$$AF = \frac{12.5 + 47}{1} = 59.5 \frac{\text{کیلو مول سوخت}}{\text{کیلو مول هوا}}$$

با وارد کردن وزن مولکولی هوا و سوخت نسبت هوا به سوخت نظری جرمی از طریق محاسبه تعیین می شود:

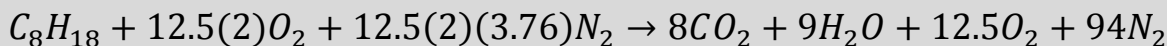
$$AF = \frac{59.5(28.97)}{114.2} = 15 \frac{\text{کیلوگرم سوخت}}{\text{کیلوگرم هوا}}$$

مثال ۲,۲

تجزیه مولی محصولات احتراق اکتان (C_8H_{18}) با ۲۰۰ درصد هوای نظری را تعیین کنید. نقطه شبنم محصولات را در صورتی که فشار کل آن ۱۰۰ kPa باشد را به دست آورید .

پاسخ :

معادله احتراق اکتان با ۲۰۰ درصد هوای نظری به صورت زیر است :



کیلومول کل محصولات عبارت است از:

$$8+9+12.5+94.6=123.5$$

آنالیز مولی محصولات عبارت است از:

$$CO_2 = 8/123.5 = 6.47\%$$

$$H_2O = 9/123.5 = 7.29\%$$

$$O_2 = 12.5/123.5 = 10.12\%$$

$$N_2 = 94/123.5 = 76.12\%$$

فشار جزئی آب در محصولات برابر $7/29 \text{ kPa}$ است. دمای اشباع مربوط به این فشار $39/7^\circ\text{C}$ است که نشانگر نقطه شبنم محصولات احتراق است.

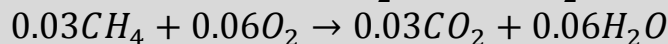
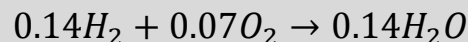
آب حاصل از چگالش بخار در محصولات حاصل از احتراق معمولاً حاوی برخی گازهای محلول است که ممکن است ایجاد خوردگی کنند، به همین دلیل محصولات حاصل از احتراق را غالباً در دمایی بالاتر از نقطه شبنم تخلیه می کنند.

مثال ۳،۲

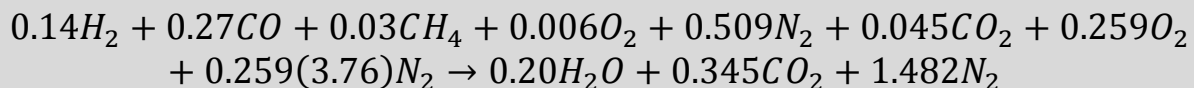
در یک دستگاه از گاز مولد (گاز حاصل از زغال سنگ) شامل $H_2/14\%$ ، $CO/27\%$ ، $CH_4/3\%$ ، $O_2/6\%$ ، $N_2/50/9\%$ ، $CO/4/5\%$ و $O_2/25/9\%$ برای احتراق از ۲۰ درصد هوای اضافی استفاده می شود. نسبت های هوا به سوخت حجمی (مولی) و جرمی را محاسبه کنید.

پاسخ:

برای محاسبه هوای نظری مورد نیاز، برای یک مول سوخت فوق معادله ی واکنش را به صورت زیر می نویسیم:



بنابراین معادله احتراق کامل برای یک مول از سوخت عبارت است از:



$$\left(\frac{\text{kmol air}}{\text{kmol fuel}} \right) = 0.259 \times \frac{1}{0.21} = 1.233$$

اگر هوا و سوخت در فشار و دمای یکسانی باشند، این معادله بیانگر نسبت حجم هوا به حجم سوخت نیز می- باشد :

$$1.48 = 1.233 \times 1.200 = \frac{\text{کیلو مول هوا}}{\text{کیلو مول سوخت}} \quad \text{برای 20 درصد هوای اضافی}$$

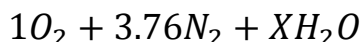
نسبت هوا به سوخت در مبنای جرمی عبارت خواهد بود از :

$$AF = \frac{1.48(28.97)}{0.14(2)+0.27(28)+0.03(16)+0.006(32)+0.509(28)+0.045(44)} = \frac{1.48(28.97)}{24.74} = 1.73$$

از طریق آنالیز (تجزیه و تحلیل) محصولات احتراق، روشی ساده برای محاسبه مقدار واقعی هوای مصرفی در فرآیند احتراق به دست می‌آید. روش های تجربی متعددی وجود دارد که با آنها می توان چنین تحلیلی را انجام داد. برخی از این تحلیل ها بر مبنای "خشک" انجام می شوند ، به عبارت دیگر در این حالت آنالیز جزء به جزء تمام اجزا به استثنای بخار آب صورت می گیرد. در برخی دیگر از روش های تجربی نتایج حاصل دربردارنده بخار آب نیز می باشند. در این مثال روش ها و تجهیزات تجربی را مورد توجه قرار نداده اما کاربرد این گونه اطلاعات را در آنالیز ترمودینامیکی واکنش های شیمیایی بررسی خواهیم کرد. مثال بعد نشان خواهد داد که چگونه می توان از آنالیز محصولات احتراق برای تعیین معادله واکنش شیمیایی و ترکیب سوخت استفاده کرد .

در بهره گیری از آنالیز محصولات احتراق برای تعیین نسبت واقعی سوخت-هوا ، رعایت بقای جرم برای هر یک از عناصر سوخت یک اصل بنیادی است. پس در طی تبدیل مواد اولیه به محصولات، موازنه ی کربن، موازنه ی هیدروژن، موازنه ی اکسیژن و موازنه ی نیتروژن (به همراه هر عنصر دیگر موجود در سوخت) را باید انجام داد. به علاوه ، مشاهده کردیم که بین مقدار هر یک از عناصر رابطه خاصی وجود دارد، بنابراین نسبت نیتروژن و اکسیژن در هوای مصرفی ثابت است و به همین ترتیب اگر ترکیب سوخت هیدروکربنی معلوم باشد نسبت بین کربن و هیدروژن آن نیز ثابت خواهد بود .

اغلب در احتراق سوخت از هوای اتمسفری به عنوان اکساینده استفاده شده و در این حالت مقداری بخار آب نیز تولید می شود. با فرض این که نسبت رطوبت (ω) معلوم است ، می خواهیم ترکیب هوا را به ازای هر مول اکسیژن تعیین کنیم .



تعداد مولهای هوای خشک در هر مول اکسیژن عبارت است از $(1+3.76)$ و در نتیجه :

$$X = \frac{n_v}{n_{oxygen}} = \omega 4.76 \frac{M_a}{M_v} = 7.655\omega$$

در محصولات احتراق در اثر هیدروژن موجود در سوخت این مقدار آب تولید می شود.

مثال ۴,۲

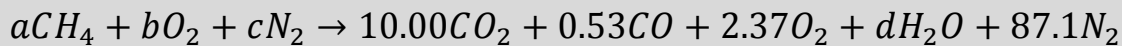
متان (CH_4) را با هوای اتمسفر می سوزانیم. آنالیز حجمی محصولات بر مبنای خشک عبارت است از:

CO_2	10.00%
O_2	2.37%
CO	0.53%
N_2	87.10%

نسبت هوا به سوخت و درصد هوای نظری را محاسبه کرده و معادله ی احتراق را تعیین کنید .

پاسخ :

روش حل مسئله از طریق نگارش معادله ی احتراق بر حسب ۱۰۰ کیلومول از محصولات خشک ،تعیین ضرائب مشخص شده با حروف ،مطابق معادله زیر، برای کمیت های نامعلوم و یافتن آنها است .از آنالیز محصولات می-توان معادله زیر را نوشت و همواره باید به خاطر داشت که این آنالیز بر مبنای خشک است.



از طریق موازنه برای هر یک از عناصر ، ما قادر به حل مسئله و یافتن تمام ضرائب مجهول می شویم :

موازنه نیتروژن $C=87.1$

چون تمامی نیتروژن از هوا می آید :

$$\frac{C}{b} = 3.76 \quad b = \frac{87.1}{3.76} = 23.16$$

موازنه کربن : $a=10.00+0.53=10.53$

موازنه هیدروژن : $b=2a=21.06$

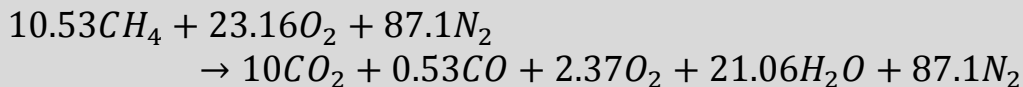
موازنه اکسیژن :

از طریق موازنه اکسیژن عملاً تمامی ضرایب مجهول به دست آمده و همواره باید در مورد موازنه اکسیژن دقت نمود .

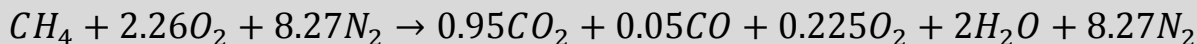
بدین ترتیب مقدار b را می توان به دست آورد :

$$b = 10.00 + \frac{0.53}{2} + 2.37 + \frac{21.06}{2} = 23.16$$

با قرار دادن این مقادیر برای a و b و c و d خواهیم داشت :



با تقسیم کلیه جملات بر ۱۰/۵۳ معادله‌ی احتراق برای هر کیلومول سوخت به دست می‌آید :



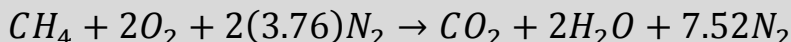
نسبت هوا به سوخت در مبنای مولی :

کیلومول هوا به ازای کیلومول سوخت: $2.2+8.27=10.47$

نسبت هوا-سوخت جرمی با در نظر گرفتن وزن‌های مولکولی به دست می‌آید :

$$AF = \frac{10.47 \times 28.97}{16} = 18.97 \text{ کیلوگرم هوا به کیلوگرم سوخت}$$

نسبت هوا به سوخت نظری با نوشتن معادله احتراق برای هوای نظری به دست می‌آید :



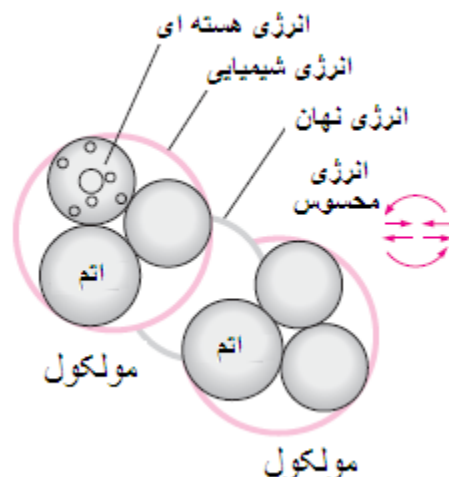
$$AF = \frac{(2 + 7.52)28.97}{16} = 17.23 \text{ کیلوگرم هوا به کیلوگرم سوخت}$$

درصد هوای نظری عبارت است از :

$$\frac{18.97}{17.23} = 110\%$$

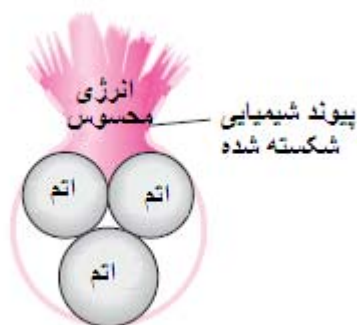
۲,۲ انتالپی تشکیل

مولکول‌های یک سیستم دارای انرژی‌هایی نظیر انرژی محسوس ، انرژی نهان(وابسته به تغییر حالت)، انرژی شیمیایی(وابسته به ساختار مولکولی) و انرژی هسته‌ای(وابسته به ساختار اتمی) هستند(شکل ۱,۲).



شکل ۱،۲- شکل میکروسکوپی انرژی‌های گوناگون ماده

در این فصل انرژی هسته‌ای در نظر گرفته نمی‌شود. در طی یک واکنش شیمیایی برخی پیوندهای شیمیایی که اتم‌ها را در قالب مولکول نگه می‌دارند شکسته شده و مولکول‌های جدیدی تشکیل می‌شود. انرژی شیمیایی این پیوندها، برای واکنش‌کننده‌ها و محصولات، متفاوت است. بنابراین در یک فرآیند واکنش شیمیایی، انرژی‌های شیمیایی تغییر کرده و باید در موازنه در نظر گرفته شوند (شکل ۲،۲).

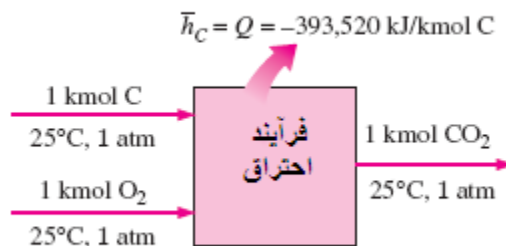


شکل ۲،۲ لحظه تخریب پیوندهای شیمیایی موجود و تشکیل پیوندهای جدید در فرآیند احتراق که معمولاً با جذب یا آزادسازی انرژی محسوس بزرگی همراه است

در تحلیل ترمودینامیکی در طی یک فرآیند ما با تغییرات انرژی سر و کار داشته و مقدار انرژی در یک حالت خاص مورد نظر نیست. بنابراین می‌توان هر حالتی را به عنوان حالت مرجع انتخاب کرده و برای انرژی داخلی یا

انتالپی ماده در آن حالت مقدار صفر را در نظر گرفت. در هنگامی که فرآیند شامل هیچ واکنش شیمیایی نیست، حالت مرجع انتخابی بر روی نتایج تاثیری ندارد ولی وقتی که فرآیند شامل واکنش شیمیایی است ترکیب سیستم در انتهای فرایند با ابتدای آن متفاوت است. در این حالت لازم است حالت مرجع مشترکی را برای کلیه مواد در نظر گرفت. حالت مرجع انتخابی برای عناصر 25°C و 1 atm است که به عنوان **حالت مرجع استاندارد** شناخته می‌شود. مقدار خواص ترمودینامیکی در حالت مرجع استاندارد با بالانویس $^{\circ}$ مشخص می‌شود (مثل h° یا u°). در تحلیل سیستم‌های در حال واکنش، باید مقادیر خواص نسبت به حالت مرجع استاندارد در نظر گرفته شوند.

واکنش تشکیل CO_2 از عناصر کربن و اکسیژن را در طی یک فرآیند جریان پایا در نظر بگیرید (شکل ۳،۲). کربن و اکسیژن هر دو در 25°C و 1 atm وارد شده و CO_2 تولیدی نیز در 25°C و 1 atm محفظه احتراق را ترک می‌کند. واکنش تشکیل CO_2 گرمازا بوده و در نتیجه مقداری حرارت، به میزان $393,520\text{ kJ/kmol}$ ، از محفظه به محیط اطراف منتقل می‌شود.



شکل ۳،۲- انتالپی احتراق نشانگر مقدار انرژی آزاد شده در یک فرآیند جریان پایا در یک حالت معین است

در فرآیند فوق کاری صورت نگرفته و از قانون اول مقدار انتقال حرارت برابر با اختلاف انتالپی‌های محصولات و واکنش‌کننده‌ها است:

$$Q = H_P - H_R = -393,520\text{ kJ/kmol}$$

از آنجا که محصولات و واکنش‌کننده‌ها در حالت یکسان قرار دارند، تغییر انتالپی فرآیند منحصراً ناشی از تغییرات شیمیایی ترکیب سیستم است. این تغییر انتالپی برای واکنش‌های مختلف متفاوت است و در نتیجه معرفی یک خاصیت برای نمایش تغییر انرژی شیمیایی واکنش مطلوب است. این خاصیت **انتالپی واکنش** (h_R) نام دارد که برابر با *اختلاف بین انتالپی محصولات و واکنش‌کننده‌ها در یک حالت مشابه در طی یک فرآیند احتراق کامل است*.

در فرآیندهای احتراق، به انتالپی واکنش معمولاً **انتالپی احتراق** (h_C) گویند که نشانگر مقدار حرارت آزاد شده در طی یک فرآیند احتراق جریان پایا است که طی آن یک کیلومول (یا یک کیلوگرم) سوخت در یک دما و فشار به طور کامل می‌سوزد:

$$h_C = h_R = H_P - H_R$$

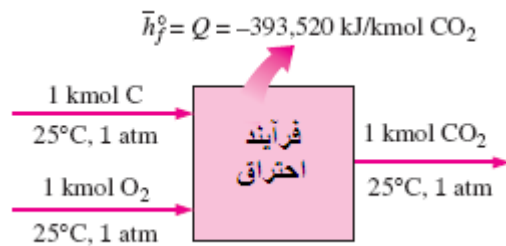
که برای CO_2 در حالت مرجع استاندارد $393,520 \text{ kJ/kmol}$ است. بسیاری از فرآیندهای احتراق کامل نبوده و در آن صورت انتالپی احتراق قابل کاربرد نیست؛ بنابراین یک روش کاربردی‌تر معرفی یک خاصیت مبنا برای نمایش انرژی شیمیایی یک عنصر یا ماده مرکب در یک حالت مرجع است. این خاصیت **انتالپی تشکیل** ($\bar{h}_f$) نام دارد که عبارت از انتالپی ماده در یک حالت معین ناشی از ترکیب شیمیایی آن است.

برای شروع انتالپی تشکیل تمامی عناصر پایدار (نظیر O_2 ، N_2 ، H_2 و C) در حالت مرجع استاندارد $25^\circ C$ و 1 atm صفر در نظر گرفته می‌شود. یعنی برای تمامی عناصر پایدار $\bar{h}_f = 0$ است. منظور از شکل پایدار یک عنصر پایدارترین وضعیت شیمیایی آن در $25^\circ C$ و 1 atm است. برای مثال نیتروژن در $25^\circ C$ و 1 atm به صورت دو اتمی (N_2) وجود دارد. بنابراین شکل پایدار آن به صورت دو اتمی بوده و نه تک اتمی (N). اگر عنصری در $25^\circ C$ و 1 atm دارای بیش از یک حالت پایدار است باید یکی از این شکل‌ها به عنوان حالت پایدار در نظر گرفته شود. برای مثال شکل پایدار کربن گرافیت در نظر گرفته می‌شود نه الماس.

حال تشکیل CO_2 (یک ماده مرکب) توسط عناصر کربن و اکسیژن در $25^\circ C$ و 1 atm را در طی یک فرآیند جریان پایا در نظر بگیرید. تغییر انتالپی در طی این فرآیند برابر $393,520 \text{ kJ/kmol}$ است. از آنجا که عناصر در حالت مرجع هستند مقدار H_R برابر صفر است و محصولات شامل یک کیلومول CO_2 در همان حالت است. پس انتالپی تشکیل CO_2 در حالت مرجع استاندارد برابر $393,520 \text{ kJ/kmol}$ است (شکل ۴,۲)؛ یعنی:

$$\bar{h}_f^\circ = -393,520 \text{ kJ/kmol}$$

علامت منفی به دلیل گرمازا بودن واکنش تولید CO_2 است. انتالپی تشکیل با علامت مثبت در مورد واکنش‌های گرماگیر است. مقادیر انتالپی تشکیل برای مواد مختلف در جدول ؟ درج شده است. در این جدول برای آب دو انتالپی تشکیل مشاهده می‌شود که یکی برای حالت مایع و دیگری برای حالت بخار آن است (در دمای $25^\circ C$ دهر دو حالت برای آب امکان‌پذیر است). اختلاف بین این دو انتالپی تشکیل برابر گرمای نهان تبخیر (h_{fg}) آب $25^\circ C$ بوده و برابر $2441/7 \text{ kJ/kg}$ یا $44,000 \text{ kJ/kmol}$ است.



شکل ۴،۲- انتالپی تشکیل نشانگر یک ماده مرکب نشانگر مقدار انرژی آزاد شده یا جذب شده در هنگام تشکیل ماده مرکب از عناصر پایدار در طی یک فرآیند جریان پایا در یک حالت معین است

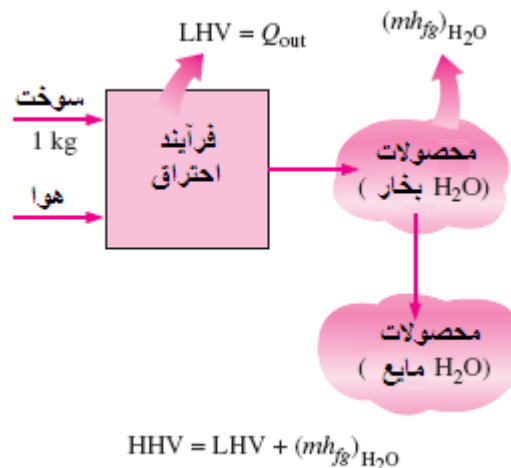
ارزش حرارتی

یک واژه رایج دیگر در مورد احتراق سوخت‌ها ارزش حرارتی سوخت نام دارد که به عنوان مقدار گرمای آزاد شده در هنگام سوختن کامل سوخت در یک فرآیند جریان پایا که در آن محصولات به حالت واکنش‌کننده‌ها بر می‌گردند تعریف می‌شود. به بیان دیگر ارزش حرارتی سوخت برابر مقدار مطلق انتالپی احتراق سوخت می‌باشد:

$$\text{سوخت } \text{kJ/kg} = h_{cl} = \text{ارزش حرارتی}$$

ارزش حرارتی تابع فاز آب در محصولات است. هنگامی که آب موجود در محصولات مایع است به آن ارزش حرارتی بالا (HHV) و هنگامی که آب موجود در محصولات بخار است به آن ارزش حرارتی پایین (LHV) گویند (شکل ۵،۲) به طوری که:

$$\text{HHV} = \text{LHV} + (mh_{fg})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{kJ/kg fuel})$$



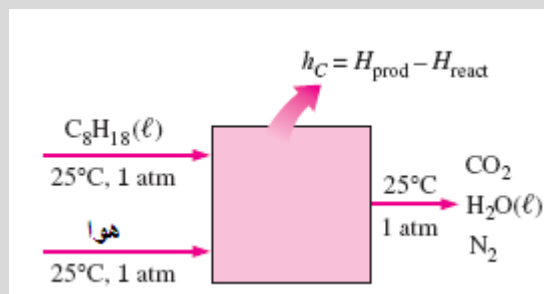
شکل ۵،۲- ارزش حرارتی بالای یک سوخت برابر با مجموع ارزش حرارتی پایین آن و گرمای نهان تبخیر آب موجود در محصولات است

در معادله فوق m جرم آب موجود در محصولات و h_{fg} انتالپی تبخیر آب در دما معین است. مقادیر ارزش حرارتی بالا و پایین سوخت‌های رایج در جدول ؟ درج شده‌است. با استفاده از انتالپی تشکیل ترکیبات مورد نظر می‌توان ارزش حرارتی یا انتالپی احتراق سوخت را تعیین کرد.

مثال ۵.۲

انتالپی احتراق و ارزش حرارتی اکتان مایع (C_8H_{18}) در $25^\circ C$ و 1 atm را با استفاده از مقادیر انتالپی تشکیل تعیین کنید. آب موجود در محصولات را مایع فرض کنید.

پاسخ:



در شکل فوق واکنش احتراق اکتان نشان داده شده‌است. معادله استوکیومتریک اکتان عبارت است از:

$$C_8H_{18} + 12.5O_2 + 12.5(3.76)N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47N_2$$

محصولات و واکنش‌کننده‌ها در $25^\circ C$ و 1 atm هستند. عناصر O_2 و N_2 پایدار بوده و انتالپی تشکیل آن‌ها صفر است. پس انتالپی احتراق اکتان عبارت است از:

$$\begin{aligned} \bar{h}_C &= H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} \\ &= \sum n_P \bar{h}_{f,P}^o - \sum n_R \bar{h}_{f,R}^o = (n \bar{h}_f^o)_{CO_2} + (n \bar{h}_f^o)_{H_2O} - (n \bar{h}_f^o)_{C_8H_{18}} \end{aligned}$$

با قرار دادن مقادیر:

$$\begin{aligned} \bar{h}_C &= (8)(-393,520) + (9)(-285,830) - (1)(-249,950) \\ &= -5,471,000 \text{ kJ/kmol } C_8H_{18} = -47,891 \text{ kJ/kg } C_8H_{18} \end{aligned}$$

مقدار ارزش حرارتی نیز $47,891 \text{ kJ/kg}$ تعیین می‌شود که به دلیل وجود آب مایع در محصولات همان

HHV است.

وقتی ترکیب سوخت معلوم است ارزش حرارتی و انتالپی احتراق را می‌توان همچون مثال فوق با استفاده از مقادیر انتالپی تشکیل تعیین کرد، ولی در مورد سوخت‌هایی که ترکیب آن‌ها متفاوت است، مثل زغال‌سنگ، گاز طبیعی و گازوییل بهتر است این مقادیر به صورت تجربی، از طریق سوختن مستقیم آن‌ها به صورت حجم ثابت یا جریان پایا در یک بمب گرماسنجی تعیین شوند.

۳,۲ تحلیل قانون اول سیستم‌های واکنشی

موازنه انرژی (قانون اول) برای سیستم‌های دارای واکنش تفاوتی با سیستم‌های بدون واکنش ندارد. البته در مورد سیستم‌های دارای واکنش شیمیایی باید تغییرات انرژی شیمیایی نیز در نظر گرفته شود. سیستم‌های دارای واکنش می‌توانند به صورت حجم کنترل‌های جریان پایا یا سیستم ترمودینامیکی باشند.

۱,۳,۲ حجم کنترل‌های جریان پایا

پیش از نوشتن موازنه انرژی لازم است انتالپی هر جزء سیستم‌های دارای واکنش به صورت مناسبی بیان شود؛ بنابراین انتالپی باید نسبت به یک مرجع استاندارد تعیین شود. بدین ترتیب عبارت انتالپی در قانون اول بر حسب انتالپی تشکیل $\bar{h}_f^0$ در حالت مرجع استاندارد، برای هر مول، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\bar{h} = \bar{h}_f^0 + (\bar{h} - \bar{h}^0)_{\text{انتالپی}}$$

بنا به قرارداد انتالپی تشکیل تمامی عناصر در حالت مرجع استاندارد 25°C و 1 atm صفر فرض می‌شود. جمله درون پرانتز معرف انتالپی محسوس نسبت به حالت مرجع استاندارد بوده و عبارت از اختلاف بین $\bar{h}$ (انتالپی محسوس در حالت مورد نظر) و $\bar{h}^0$ (انتالپی محسوس در حالت مرجع استاندارد 25°C و 1 atm) است. این تعریف ما را قادر می‌سازد که مقادیر انتالپی را بدون توجه به حالت مرجع از جدول استخراج کنیم.

اگر تغییرات انرژی‌های جنبشی و پتانسیل ناچیز باشد، موازنه انرژی در حالت جریان عبارتست از:

$$\dot{Q}_{in} + \dot{W}_{in} + \sum \dot{n}_R (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_R = \dot{Q}_{out} + \dot{W}_{out} + \sum \dot{n}_P (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_P$$

سمت چپ این تساوی نرخ خالص انرژی ورودی به صورت کار، حرارت و جرم و سمت راست این تساوی نیز نشانگر نرخ خالص انرژی خروجی به صورت کار، حرارت و جرم است. $\Delta\bar{h}$ همان $(\bar{h} - \bar{h}^0)$ بوده و $\dot{n}_P$ و $\dot{n}_R$ به ترتیب نرخ‌های جریان مولی محصولات (P) و واکنش‌کننده‌ها (R) است.

در تحلیل احتراق، معمولاً کار کردن بر حسب واحد مول سوخت راحت‌تر است. برای این منظور جملات معادله فوق بر نرخ جریان مولی سوخت تقسیم شده و در نتیجه:

$$Q_{in} + W_{in} + \sum n_R (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_R = Q_{out} + W_{out} + \sum n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_P$$

n_P و n_R به ترتیب نشانگر تعداد مول واکنش‌کننده‌ها (R) و محصولات (P) است. توجه شود که برای سوخت $n_R = 1$ بوده و سایر مقادیر n_P و n_R مستقیماً از معادله موازنه شیمیایی احتراق به دست می‌آید. با فرض این که انتقال حرارت به سیستم و کار انجام شده مثبت هستند، رابطه موازنه انرژی را به صورت جمع‌وجورتری می‌توان نوشت:

$$Q - W = \sum n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_P - \sum n_R (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_R$$

یا به صورت

$$Q - W = H_P - H_R \quad (\text{سوخت kJ/kmol})$$

به طوری که

$$H_P = \sum n_P (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h})_P \quad (\text{سوخت kJ/kmol})$$

$$H_R = \sum n_R (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h})_R \quad (\text{سوخت kJ/kmol})$$

در بسیاری از فرآیندهای احتراق جمله مربوط به کار صفر است و حرارت خروجی برابر اختلاف انرژی واکنش کننده‌ها و محصولات است.

۲,۳,۲ سیستم‌های بسته

از قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته، موازنه انرژی یک سیستم بسته به صورت زیر به دست می‌آید:

$$(Q_{in} - Q_{out}) + (W_{in} - W_{out}) = U_P - U_R \quad (\text{سوخت kJ/kmol})$$

که U_P و U_R به ترتیب انرژی داخلی محصولات و واکنش کننده‌ها است. به منظور اجتناب از معرفی یک خاصیت جدید مثل انرژی داخلی تشکیل $(\bar{u}_f^o)$ ، در معادله فوق از تعریف انتالپی^۱ استفاده کرده و معادله فوق را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

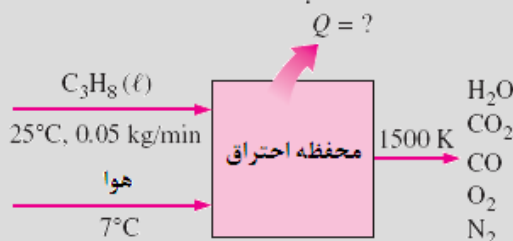
$$Q - W = \sum n_P (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h} - P\bar{v})_P - \sum n_R (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h} - P\bar{v})_R$$

جمله $P\bar{v}$ در مورد مایعات و جامدات کوچک بوده و در مورد گازهایی که رفتار گاز ایده‌آل دارند می‌تواند با $\bar{R}T$ جایگزین شود.

۱ - $\bar{u}_f^o + \bar{u} - \bar{u}^o = \bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o - P\bar{v}$ یا $\bar{u} = \bar{h} - P\bar{v}$

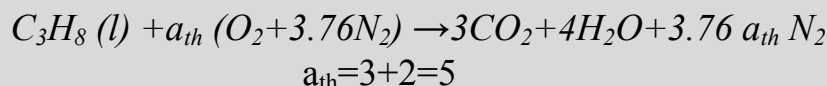
مثال ۶،۲ تحلیل قانون اول احتراق جریان پایا

پروپان مایع (C₃H₈) با نرخ ۰/۰۵ kg/min در ۲۵ °C وارد محفظه احتراق شده و با ۵۰ درصد هوای اضافی که در ۷ °C وارد محفظه شده می‌سوزد. تجزیه محصولات احتراق نشان می‌دهد که تمامی هیدروژن سوخت به صورت H₂O سوخته و ۹۰ درصد کربن آن به شکل CO₂ و ۱۰ درصد بقیه به صورت CO می‌سوزد. اگر دمای گازهای احتراق خروجی ۱۵۰۰ K باشد مطلوب است: (الف) نرخ جریان جرمی هوا و (ب) نرخ انتقال حرارت از محفظه احتراق



پاسخ:

با فرض گاز ایده‌آل در طی فرآیند پایا و صرف نظر کردن از انرژی‌های جنبشی و پتانسیل برای واکنش با هوای تئوری در حالت استوکیومتریک می‌توان نوشت:



که از موازنه O₂:

و معادله حقیقی احتراق با ۵۰ درصد هوای اضافی و با وجود CO در محصولات عبارت است از:



(الف) نسبت سوخت-هوا در این فرآیند:

$$AF = \frac{m_{air}}{m_{fuel}} = \frac{(7.5 \times 4.76)(29)}{(3)(12) + (4)(2)} = 25.33 \frac{\text{kg}_{\text{هوا}}}{\text{kg}_{\text{سوخت}}}$$

پس

$$\begin{aligned} \dot{m}_{air} &= (AF)(\dot{m}_{fuel}) \\ &= (25.33)(0.05) \\ &= 1.18 \text{ kg}_{\text{هوا}}/\text{min} \end{aligned}$$

(ب) انتقال حرارت این فرآیند از قانون اول حالت پایا برای واحد مول سوخت تعیین می‌شود.

$$Q_{out} = \sum n_R (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h})_R - \sum n_P (\bar{h}_f^o + \Delta \bar{h})_P$$

با فرض هوا و محصولات احتراق به عنوان گاز ایده‌آل و با استفاده از جداول خواص:

ماده			
kJ/kmol	kJ/kmol	kJ/kmol	kJ/kmol
-	-	-	-۱۱۸،۹۱۰
۴۹،۲۹۲	۸۶۸۲	۸۱۵۰	۰
۴۷،۰۷۳	۸۶۶۹	۸۱۴۱	۰

۵۷,۹۹۹	۹۹۰۴	-	-۲۴۱,۸۲۰	H ₂ O(g)
۷۱,۰۷۸	۹۳۶۴	-	-۳۹۳,۵۲۰	CO ₂
۴۵,۵۱۷	۸۶۶۹	-	-۱۱۰,۵۳۰	CO

$\bar{h}_f^0$ پروپان مایع از تفریق $\bar{h}_{fg}$ (گرمای نهان تبخیر) آن در 25°C از $\bar{h}_f^0$ پروپان گازی به دست می‌آید:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{out}} = & (1 \text{ kmol C}_3\text{H}_8) [(-118,910 + \bar{h}_{298} - \bar{h}_{298}) \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8] \\
 & + (7.5 \text{ kmol O}_2) [(0 + 8150 - 8682) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 & + (28.2 \text{ kmol N}_2) [(0 + 8141 - 8669) \text{ kJ/kmol N}_2] \\
 & - (2.7 \text{ kmol CO}_2) [(-393,520 + 71,078 - 9364) \text{ kJ/kmol CO}_2] \\
 & - (0.3 \text{ kmol CO}) [(-110,530 + 47,517 - 8669) \text{ kJ/kmol CO}] \\
 & - (4 \text{ kmol H}_2\text{O}) [(-241,820 + 57,999 - 9904) \text{ kJ/kmol H}_2\text{O}] \\
 & - (2.65 \text{ kmol O}_2) [(0 + 49,292 - 8682) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 & - (28.2 \text{ kmol N}_2) [(0 + 47,073 - 8669) \text{ kJ/kmol N}_2] \\
 = & 363,880 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8
 \end{aligned}$$

به ازای هر کیلومول (۴۴ kg) پروپان ۳۶۳,۸۸۰ کیلوژول حرارت از محفظه احتراق منتقل می‌شود که معادل با $۳۶۳,۸۸۰/۴۴ = ۸۲۷۰$ کیلوژول بر کیلوگرم پروپان است. پس نرخ انتقال حرارت بر حسب جریان جرمی ۰/۰۵ کیلوگرم در دقیقه عبارت است از:

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_{\text{out}} = \dot{m}q_{\text{out}} &= (0.05 \text{ kg/min})(8270 \text{ kJ/kg}) \\
 &= 413.35 \text{ kJ/min} = 6.89 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

۴,۲ دمای شعله آدیاباتیک

در غیاب هر گونه کار و تغییر انرژی‌های جنبشی و پتانسیل، انرژی شیمیایی آزاد شده در طی فرآیند احتراق یا به محیط اطراف تلف شده یا صرف بالا بردن دمای محصولات احتراق می‌شود. در صورت عدم وجود تلفات حرارتی، دمای محصولات احتراق به حداکثر مقدار خود می‌رسد که به آن **دمای شعله آدیاباتیک** گویند. در یک فرآیند حالت پایا دمای شعله آدیاباتیک از قانون اول با قرار دادن $Q=W=0$ حاصل می‌شود:

$$\sum n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h})_P = \sum n_R (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h})_R$$

وقتی که واکنش‌کننده‌ها و حالات آن‌ها معین شد، انتالپی واکنش‌کننده‌ها (H_R) به سادگی تعیین می‌شود. ولی به دلیل نامعلوم بودن دمای محصولات تعیین انتالپی محصولات (H_P) ساده نیست؛ بنابراین برای تعیین دمای شعله آدیاباتیک باید در محاسبات از روش تکرار استفاده کرد مگر این که معادلات مربوط به تغییرات انتالپی محسوس محصولات موجود باشند. در روش تکرار، برای تعیین دمای شعله آدیاباتیک، دمایی برای محصولات احتراق فرض شده و H_P در این دما تعیین می‌شود که اگر مقدار آن با H_R برابر نباشد محاسبات باید

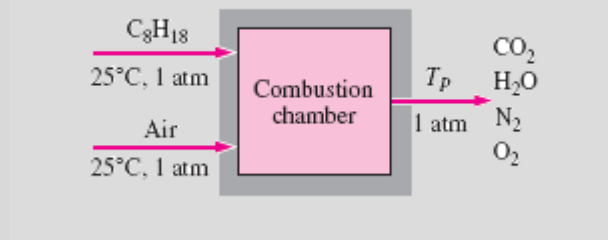
بر حسب دمای جدیدی برای محصولات تکرار شود. بدین ترتیب دمای شعله آدیباتیک از میان‌یابی بین این دو نتیجه حاصل می‌شود. وقتی ماده اکساینده هوا است، محصولات احتراق شامل مقدار زیادی N_2 بوده و در اولین تکرار می‌توان محصولات را N_2 فرض کرد.

بالاترین دمایی که توسط یک محفظه احتراق می‌تواند تحمل شود به جنس آن بستگی دارد بنابراین دمای شعله آدیباتیک عامل مهمی در طراحی محفظه احتراق، توربین‌های گاز و شیپوره‌ها است. حداکثر دمایی که در این وسایل رخ می‌دهند به میزان قابل توجهی کمتر از دمای شعله آدیباتیک است. مقدار دمای حداکثر با تنظیم میزان هوای اضافی، به عنوان سیال خنک‌کن، کنترل می‌شود.

مقدار دمای شعله آدیباتیک یک سوخت ثابت نبوده و تابع (۱) حالت واکنش کننده‌ها، (۲) درجه تکمیل واکنش و (۳) میزان هوای اضافی مصرفی است. بیشترین مقدار دمای شعله آدیباتیک یک سوخت در احتراق دمای شعله آدیباتیک کامل با مقدار هوای نظری حاصل می‌شود.

مثال ۷،۲ دمای شعله آدیباتیک

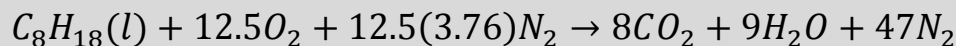
اکتان مایع (C_8H_{18}) در $25^\circ C$ و 1 atm وارد محفظه احتراق یک توربین گاز شده و با هوایی که در همان شرایط وارد می‌شود می‌سوزد. دمای شعله آدیباتیک را برای (الف) احتراق کامل با ۱۰۰ درصد هوای نظری، (ب) احتراق کامل با ۴۰۰ درصد هوای نظری و (پ) احتراق ناقص با ۹۰ درصد هوای نظری (در محصولات CO وجود دارد) تعیین کنید.



پاسخ:

اکتان مایع در طی یک فرآیند پایا می‌سوزد. دمای شعله آدیباتیک در شرایط مختلف باید تعیین شود.

(الف) معادله شیمیایی فرآیند احتراق عبارت است از:



معادله دمای شعله آدیباتیک عبارت است از:

$$\sum n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h})_P = \sum n_R (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h})_R$$

با توجه به این که تمامی واکنش کننده‌ها در حالت مرجع بوده و $\bar{h}_f^0$ مربوط به O_2 و N_2 صفر است، این معادله به صورت زیر در می‌آید:

$$\sum n_P (\bar{h}_f^0 + \Delta \bar{h})_P = \sum n_{C_8H_{18}} (\bar{h}_f^0)_{C_8H_{18}}$$

مقادیر $\bar{h}_f^0$ و $\bar{h}_{298}$ اجزای مختلف از قرار زیر است :

ماده	kJ/kmol	kJ/kmol
$C_8H_{18}(l)$	-۲۴۹,۹۵۰	-
N_2	۰	۸۶۶۹
$H_2O(g)$	-۲۴۱,۸۲۰	۹۹۰۴
CO_2	-۳۹۳,۵۲۰	۹۳۶۴

با جایگزینی مقادیر

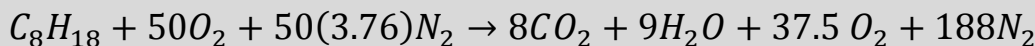
$$\begin{aligned} & (8 \text{ kmol } CO_2) [(-393,520 + \bar{h}_{CO_2} - 9364) \text{ kJ/kmol } CO_2] \\ & + (9 \text{ kmol } H_2O) [(-241,820 + \bar{h}_{H_2O} - 9904) \text{ kJ/kmol } H_2O] \\ & + (47 \text{ kmol } N_2) [(0 + \bar{h}_{N_2} - 8669) \text{ kJ/kmol } N_2] \\ & = (1 \text{ kmol } C_8H_{18}) (-249,950 \text{ kJ/kmol } C_8H_{18}) \end{aligned}$$

در نتیجه داریم

$$8\bar{h}_{CO_2} + 9\bar{h}_{H_2O} + 47\bar{h}_{N_2} = 5,646,081 \text{ kJ}$$

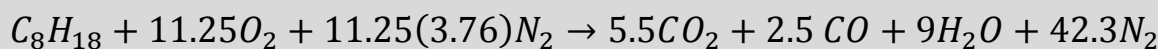
با توجه به وجود سه مجهول در معادله فوق ، از طریق سعی و خطا و با حدس مقدار دمای محصولات و تعیین مقادیر انتالپی از جدول مربوط در نهایت دمای شعله آدیاباتیک 2395 K به دست می آید.

(ب) در حالت با ۴۰۰ درصد هوای نظری معادله شیمیایی فرآیند احتراق عبارت است از:



با روشی مشابه بند الف دمای شعله آدیاباتیک برابر 962 K به دست می آید. مشاهده می شود که در اثر استفاده از هوای اضافی دمای محصولات کاهش قابل ملاحظه ای یافته است.

(پ) معادله شیمیایی فرآیند احتراق ناقص با ۹۰ درصد هوای نظری عبارت است از:



با روشی مشابه بند الف دمای شعله آدیاباتیک برابر 2236 K به دست می آید.

بدین ترتیب مشاهده می شود که بیشترین دمای شعله آدیاباتیک در طی احتراق کامل با هوای نظری است.

۵,۲ ارزش حرارتی

توجه :این قسمت در جزوه تایپ نشده است.

۶,۲ تعادل شیمیایی

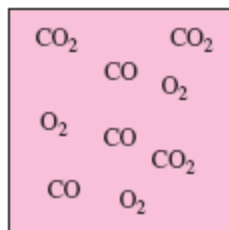
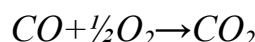
یک فرآیند احتراق می تواند قبل از تکمیل، حتی در هنگامی که اکسیژن و زمان کافی موجود است، به تعادل برسد. یک سیستم هنگامی در تعادل محسوب می شود که از محیط مجزا باشد. در یک سیستم مجزا (ایزوله) اگر

تغییری در فشار رخ ندهد تعادل مکانیکی، اگر تغییری در دما رخ ندهد تعادل حرارتی و اگر تغییری در ترکیب شیمیایی آن رخ ندهد تعادل شیمیایی برقرار است. وضعیت تعادل مکانیکی و حرارتی روشن است ولی در مورد تعادل شیمیایی چه معیاری وجود دارد.

در سیستم‌های واکنشی، معیار تعادل بر حسب قانون دوم ترمودینامیک، یعنی همان اصل ازدیاد انتروپی، است. در سیستم‌های آدیاباتیک، تعادل شیمیایی هنگامی برقرار می‌شود که انتروپی سیستم واکنشی حداکثر شود. ولی در عمل اغلب سیستم‌های واکنشی آدیاباتیک نیستند؛ بنابراین لازم است یک معیار تعادل قابل کاربرد برای هر سیستم واکنشی ایجاد شود. در این بخش، یک معیار عمومی برای تعادل شیمیایی ایجاد شده و در مورد تمامی مخلوط‌های گاز ایده‌آل به کار می‌رود.

۱,۶,۲ معیار تعادل شیمیایی

یک محفظه دارای واکنش را در نظر بگیرید که حاوی CO ، O_2 و CO_2 در یک دما و فشار معین است (شکل ۶,۲). حال می‌خواهیم ببینیم که در محفظه چه روی خواهد داد. احتمالاً نخستین چیزی که به نظر می‌رسد، واکنش شیمیایی بین CO و O_2 و تشکیل CO_2 است:



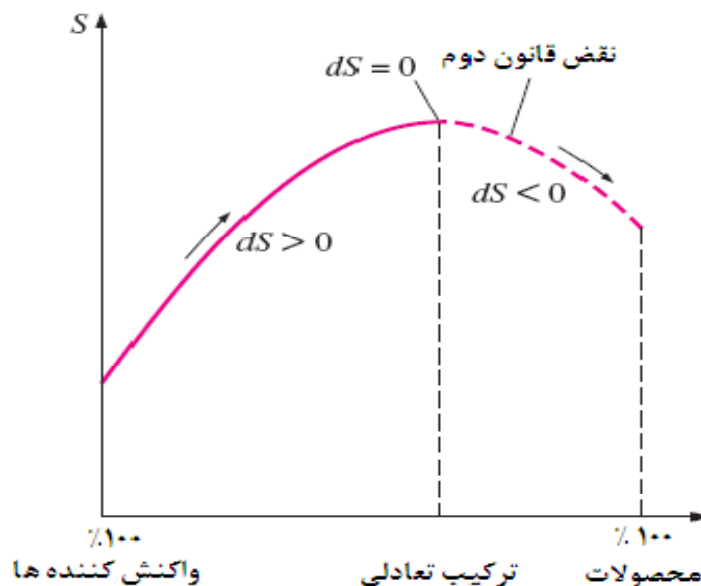
شکل ۶,۲ - یک محفظه دارای واکنش که حاوی آمیزه‌ای از CO ، O_2 و CO_2 در یک دما و فشار معین است

احتمال انجام این واکنش وجود دارد ولی تنها واکنش ممکن نیست. احتمال دارد که مقداری از CO_2 در محفظه احتراق به CO و O_2 تفکیک (تجزیه) شود. حالت سومی نیز امکان‌پذیر است و آن عدم وجود واکنش در بین اجزاء، یعنی همان وجود تعادل شیمیایی در سیستم است. به نظر می‌رسد که هر چند دما، فشار و ترکیب (یعنی حالت) سیستم معلوم است ولی هنوز نمی‌توان فهمید که آیا تعادل شیمیایی برقرار است. فرض کنید که در دما و فشار مورد نظر آمیزه (مخلوط) CO ، O_2 و CO_2 در تعادل شیمیایی است. ترکیب شیمیایی این آمیزه تغییر نمی‌کند مگر این که دما یا فشار آمیزه تغییر کند. به عبارت دیگر یک مخلوط دارای واکنش در فشارها و دماهای مختلف دارای ترکیبات تعادلی مختلفی است. بنابراین به منظور ارائه یک معیار عمومی برای تعادل شیمیایی، ما سیستم را در فشار و دمای ثابت فرض می‌کنیم.

با فرض جهت مثبت انتقال حرارت به داخل سیستم، اصل ازدیاد انتروپی برای یک سیستم واکنشی یا غیرواکنشی عبارت است از:

$$dS_{sys} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

برای یک سیستم آدیباتیک و محیط آن نامعادله فوق به صورت $dS_{sys} \geq 0$ در می‌آید. یعنی در یک محفظه آدیباتیک فرآیند شیمیایی در جهت ازدیاد انتروپی عمل می‌کند. وقتی انتروپی به حداکثر مقدار خود می‌رسد، واکنش متوقف می‌شود (شکل ۷،۲). بنابراین انتروپی خاصیت بسیار مفیدی برای تحلیل سیستم‌های واکنشی آدیباتیک است.



شکل ۷،۲ – معیار تعادل برای یک واکنش شیمیایی آدیباتیک

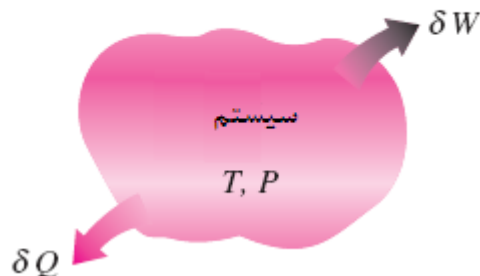
وقتی یک سیستم واکنشی مستلزم انتقال حرارت است، به دلیل نامعلوم بودن میزان انتقال حرارت بین سیستم و محیط، اصل ازدیاد انتروپی غیرقابل استفاده است. یک راه کاربردی‌تر، توسعه رابطه‌ای به عنوان معیار تعادل بر اساس تنها خواص سیستم واکنشی است.

یک سیستم ساده تراکم‌پذیر واکنشی (یا غیر واکنشی) با کار شبه تعادلی را در نظر بگیرید که در فشار P و دمای T است (شکل ۸،۲). با ترکیب قوانین اول و دوم برای این سیستم داریم:

(۲-۱۶)

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad \begin{cases} \delta Q - PdV = dU \\ dS \geq \frac{\delta Q}{T} \end{cases}$$

محفظه دارای واکنش



شکل ۸،۲ - سیستمی که در دما و فشار معین در معرض یک واکنش شیمیایی قرار دارد

دیفرانسیل تابع گیبس ($G=H-TS$) در دما و فشار ثابت عبارت است از:

$$\begin{aligned}(dG)_{T,P} &= dH - T dS - S dT \\ &= (dU + P dV + V dP) - T dS - S dT \\ &= dU + P dV - T dS\end{aligned}\quad (3-16)$$

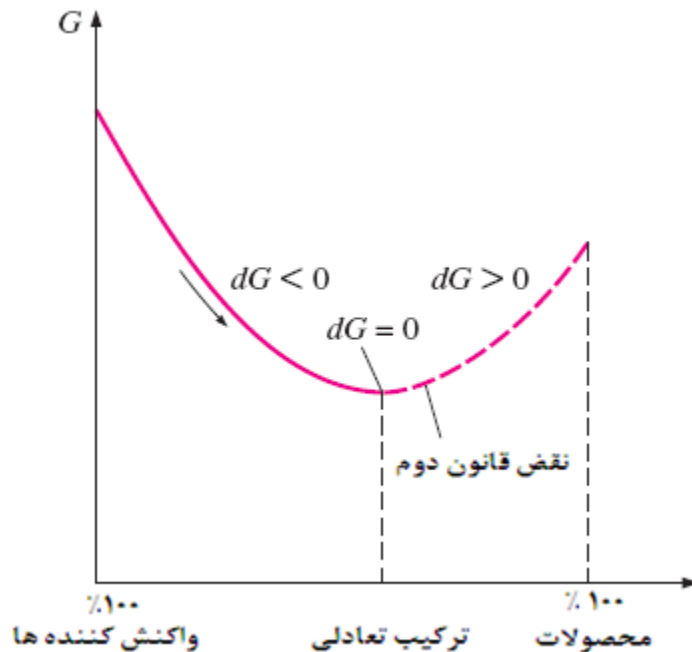
از روابط (۲-۱۶) و (۳-۱۶) نتیجه می‌شود که $(dG)_{T,P} \leq 0$ است. بنابراین در یک دما و فشار خاص، یک واکنش شیمیایی در جهت کاهش تابع گیبس پیش می‌رود. واکنش هنگامی متوقف شده و تعادل شیمیایی برقرار می‌شود که تابع گیبس به حداقل مقدار برسد (شکل ۹،۲). بنابراین معیار تعادل شیمیایی عبارت است از:

(۴-۱۶)

$$(dG)_{T,P} = 0$$

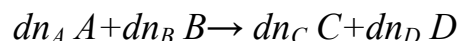
یک واکنش شیمیایی در دما و فشار معین نمی‌تواند در جهت ازدیاد تابع گیبس پیش برود زیرا موجب نقض قانون دوم ترمودینامیک می‌گردد. توجه کنید که اگر دما و فشار تغییر یابد، سیستم دارای واکنش به تعادل دیگری می‌رسد که به صورت حداقل مقدار تابع گیبس در دما و فشار جدید است.

برای حصول رابطه‌ای برای تعادل شیمیایی بر حسب خواص اجزای منفرد، آمیزه‌ای از چهار جزء شیمیایی A ، B ، C و D را در نظر بگیرید که در یک دما و فشار خاص در حال تعادل قرار دارد. فرض کنید که تعداد مول‌های اجزای مربوط برابر n_A ، n_B ، n_C و n_D است. حال واکنشی را در نظر بگیرید که در اندازه‌های ریز



شکل ۹،۲ - معیار تعادل شیمیایی برای یک سیستم در دما و فشار خاص

صورت گرفته و در طی آن در حالی که دما و فشار ثابت است، مقادیر دیفرانسیلی A و B (واکنش کننده‌ها) به C و D (محصولات) تبدیل می‌شوند؛ به طوری که:



معیار تعادل (معادله (۴-۱۶)) لازم می‌دارد که تغییر تابع گیبس آمیزه در طی این فرآیند برابر صفر باشد. بنابراین:

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g}_i dn_i)_{T,P} = 0$$

یا

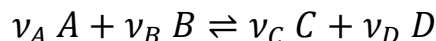
(۶-۱۶)

$$\bar{g}_C dn_C + \bar{g}_D dn_D + \bar{g}_A dn_A + \bar{g}_B dn_B = 0$$

که مقادیر $\bar{g}$ توابع گیبس مولی (یا پتانسیل‌های شیمیایی) در دما و فشار معین بوده و مقادیر dn تغییرات مولی تعداد مول‌های اجزا هستند.

برای کسب رابطه‌ای بین مقادیر dn معادله واکنش استوکیومتریک (نظری) مربوط را می‌نویسیم:

(۷-۱۶)



که مقادیر ν ضرایب استوکیومتریک بوده که به آسانی پس از تعیین معادله واکنش به دست می‌آیند. واکنش استوکیومتریک نقش مهمی در تعیین ترکیب تعادلی آمیزه‌های در حال واکنش دارد زیرا تعداد مول‌های اجزا با ضرایب استوکیومتریک متناسب هستند (شکل ۱۰،۲). بدین ترتیب:

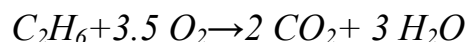
$$\begin{aligned} dn_A &= -\varepsilon \nu_A & dn_C &= \varepsilon \nu_C \\ dn_B &= -\varepsilon \nu_B & dn_D &= \varepsilon \nu_D \end{aligned}$$

که ε ثابت تناسب بوده و معرف گسترده‌گی واکنش است. علامت منفی بدین دلیل به دو جمله نخست اضافه شده که با پیشرفت واکنش از تعداد مول‌های A و B کاسته می‌شود.

☐	
☐	$H_2 \rightarrow 2H$
	$0.1H_2 \rightarrow 0.2H$
	$0.01H_2 \rightarrow 0.02H$
	$0.001H_2 \rightarrow 0.002H$
	$\nu_{H_2} = 1$
	$\nu_H = 2$
☐	

شکل ۱۰،۲ - تغییر تعداد مول‌های اجزا در طی یک واکنش شیمیایی، بدون در نظرگیری گسترده‌گی واکنش، با ضرایب استوکیومتریک متناسب است

برای مثال اگر واکنش‌کننده‌ها C_2H_6 و O_2 بوده و محصولات نیز CO_2 و H_2O باشند، در اثر واکنش استوکیومتریک یک میکرومول C_2H_6 ($1\mu\text{mol}=10^{-6}\text{ mol}$) CO_2 به اندازه دو میکرومول و H_2O به اندازه سه میکرومول اضافه شده و O_2 نیز به میزان $3/5$ میکرومول کم می‌شود.



یعنی در این حالت تغییر در تعداد مول‌های یک جزء، یک میلیونیم ضریب استوکیومتریک آن جزء است ($\varepsilon=10^{-6}$).

با جایگزینی روابط معادله (۸-۱۶) در معادله (۶-۱۶) و حذف ε داریم:

(۹-۱۶)

$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0$$

این معادله نیازمند ضرایب استوکیومتریک و توابع گیبس مولی واکنش‌کننده‌ها و محصولات بوده و به نام معیار تعادل شیمیایی شناخته می‌شود. این معادله بدون توجه به فازهای درگیر برای هر واکنش شیمیایی معتبر است.

معادله (۹-۱۶) برای یک واکنش شیمیایی حاصل شده که برای سادگی مستلزم دو واکنش کننده و دو محصول است، اما می توان آن را به سادگی برای واکنش های شیمیایی با تعداد بیشتری واکنش کننده و محصول نیز به کار برد. حال می خواهیم که معیار تعادل را برای آمیزه های گاز ایده آل مورد تحلیل قرار دهیم.

۱,۶,۲ ثابت تعادل برای آمیزه های گاز ایده آل

آمیزه ای از گازهای ایده آل را که در یک فشار و دمای خاص در حال تعادل است را در نظر بگیرید. تابع گیبس گاز ایده آل، نظیر انتروپی آن، تابع دما و فشار است. معمولاً تابع گیبس، در یک فشار ثابت مرجع P_0 که یک اتمسفر فرض می شود، بر حسب دما فهرست می شود. تغییرات تابع گیبس گاز ایده آل در یک دمای ثابت از تعریف تابع گیبس ($\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$) و رابطه تغییر انتروپی فرآیندهای تک دما ($\Delta\bar{s} = -\bar{R}\ln(P_2/P_1)$) تعیین می شود. در نتیجه:

تابع گیبس جزء i یک آمیزه گاز ایده آل در فشار جزئی P_i و دمای T را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\bar{g}_i(T, P_i) = \bar{g}_i^*(T) + \bar{R}\ln P_i$$

به طوری که $\bar{g}_i^*(T)$ نشانگر تابع گیبس جزء i در فشار یک اتمسفر و دمای T و P_i معرف فشار جزئی جزء i بر حسب اتمسفر است. با جایگزینی تابع گیبس هر جزد در معادله (۹-۱۶):

$$\nu_C[\bar{g}_C^*(T) + \bar{R}\ln P_C] + \nu_D[\bar{g}_D^*(T) + \bar{R}\ln P_D] - \nu_A[\bar{g}_A^*(T) + \bar{R}\ln P_A] - \nu_B[\bar{g}_B^*(T) + \bar{R}\ln P_B] = 0$$

برای ساده سازی، تغییر تابع گیبس حالت استاندارد به صورت زیر تعریف می شود:

(۱۱-۱۶)

$$\Delta G^*(T) = \nu_C\bar{g}_C^*(T) + \nu_D\bar{g}_D^*(T) - \nu_A\bar{g}_A^*(T) - \nu_B\bar{g}_B^*(T)$$

با جایگزینی داریم:

(۱۲-۱۶)

$$\Delta G^*(T) =$$

با تعریف ثابت تعادل K_P ، برای تعادل شیمیایی یک آمیزه گاز ایده آل:

(۱۳-۱۶)

$$K_P = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}$$

با جایگزینی این مقدار در معادله (۱۲-۱۶):

(۱۴-۱۶)

$$K_P = e^{-\Delta G^*(T)/\bar{R}T}$$

پس ثابت تعادل K_P برای یک آمیزه گاز ایده‌آل در دمای معین را می‌توان با دانستن تغییر تابع گیبس حالت استاندارد در همان دما تعیین کرد. در جدول ؟ مقادیر K_P برای چند واکنش داده شده‌است. هنگامی که ثابت تعادل معلوم می‌شود می‌توان از آن برای تعیین ترکیب تعادلی آمیزه‌های گاز ایده‌آل در حال واکنش استفاده کرد. این امر از طریق بیان فشارهای جزیی اجزا بر حسب نسبت مولی آن‌ها انجام شود:

که P فشار کل، y_i و n_i به ترتیب نسبت مولی و تعداد مول جزء i و n تعداد مول کل اجزای آمیزه است. با جایگزینی فشارهای جزیی در معادله (۱۶-۱۳) از رابطه فوق نتیجه می‌شود:

$$K_P = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta \nu}$$

به طوری که:

(۱۶-۱۵)

$$\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$$

معادله (۱۶-۱۵) برای واکنشی نوشته شده که دارای دو واکنش‌کننده و دو محصول بوده‌اما در مورد واکنش‌های با تعداد بیشتری از واکنش‌کننده‌ها و محصولات نیز تعمیم‌پذیر است.

مثال ۸،۲ ثابت تعادل یک فرآیند تفکیک

با کاربرد معادله (۱۶-۱۴) و اطلاعات تابع گیبس، برای فرآیند تفکیک $N_2 \rightarrow 2N$ در دمای $25^\circ C$ ، ثابت تعادل K_P را تعیین کنید. نتیجه خود را با مقدار درج شده در جدول A-28 مقایسه کنید.

پاسخ:

در جدول A-28 ثابت تعادل واکنش $N_2 \rightarrow 2N$ در دماهای مختلف درج شده‌است. این مقدار را می‌توان با استفاده از تابع گیبس نیز به دست آورد. فرض بر این است که اجزای مخلوط گاز ایده‌آل بوده و آمیزه تعادلی تنها حاوی N_2 و N است.

از جدول A-28 در 298 K مقدار K_P برابر $367/5$ - به دست می‌آید. از جدول A-26 نیز مقدار تابع گیبس تشکیل در $25^\circ C$ برای N_2 برابر صفر و برای N برابر $455,510\text{ kJ/kmol}$ است.

در صورت عدم وجود جدول مقدار K_P از روی اطلاعات تابع گیبس و معادله (۱۶-۱۴) تعیین می‌شود:

$$K_P = e^{-\Delta G^*(T)/\bar{R}T}$$

از معادله (۱۶-۱۱) نیز داریم:

$$\begin{aligned} \Delta G^*(T) &= \nu_N \bar{g}_N^*(T) - \nu_{N_2} \bar{g}_{N_2}^*(T) \\ &= (2)(455,510\text{ kJ/kmol}) - 0 \\ &= 911,020\text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

با جایگزینی مقادیر

$$\ln K_P = - \frac{911,020\text{ kJ/kmol}}{(8.314\text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})(298\text{ K})}$$

$$= -367.5$$

یا

$$K_P \approx 2 \times 10^{-160}$$

مقدار K_P محاسبه شده با مقدار حاصل از جدول توافق خوبی دارد مقدار K_P در عمل صفر بوده که نشان می‌دهد در دمای مزبور این واکنش رخ نخواهد داد.

در این واکنش یک مول محصول (N) و یک مول واکنش‌کننده (N_2) وجود داشته و ضرایب استوکیومتری این واکنش عبارتند از $v_{N_2}=1$ و $v_N=2$. همچنین توجه شود که تابع گیبس کلیه عناصرها (مثل N_2) در حالت مرجع استاندارد $25^\circ C$ و 1 atm صفر فرض می‌شود. مقدار تابع گیبس در دماهای دیگر را می‌توان از روی اطلاعات انتالپی و انتروپی مطلق با توجه به تعریف تابع گیبس $\bar{g}^*(T) = \bar{h}(T) - T\bar{s}^*(T)$ محاسبه کرد که در آن $\bar{h}(T) = \bar{h}_f^* + \Delta \bar{h}$ است.

۲-۶-۲ ملاحظات در مورد ثابت تعادل K_P

توجه: این قسمت تایپ نشده است.

سینتیک شیمیایی

سینتیک شیمیایی عبارت از مطالعه نرخ‌های فرآیندهای شیمیایی است تا عوامل موثر بر این نرخ‌ها مشخص شده و طی آن با بررسی شرایط آزمایشگاهی مختلف، اطلاعاتی در مورد سازوکار واکنش و حالت‌های گذرا به دست آمده و در نتیجه مدل‌های ریاضی ساخته شود تا بتوان از آن‌ها برای پیش‌بینی مشخصه‌های واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد.

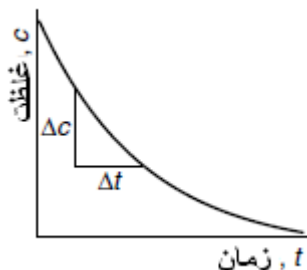
دانستن نرخ‌های واکنش، کاربردهای عملی زیادی دارد، مثل طراحی یک فرآیند صنعتی، درک دینامیک پیچیده جو(اتمسفِر)، و ادراک فعل و انفعالات پیچیده‌ای که اساس حیات را تشکیل می‌دهند. در سطح پایه نیز می‌خواهیم بدانیم در یک واکنش شیمیایی چه اتفاقی در مورد مولکول‌ها می‌افتد، یعنی در طی واکنش بین دو مولکول واکنش‌گر چه چیزی روی می‌دهد. با درک این موضوع می‌توان نظریه‌هایی در قالب معادلات ریاضی ارائه داد که از آن‌ها برای پیش‌بینی نتیجه نهایی و نرخ‌های واکنش استفاده می‌توان کرد.

نرخ واکنش

سینتیک شیمیایی با تعیین تجربی(آزمایشگاهی) نرخ‌های واکنش سر و کار داشته و بر اساس آن قوانین نرخ و ثابت‌های نرخ حاصل می‌شود. نرخ واکنش عبارت از تغییر غلظت یک ماده در واحد زمان است:

$$\text{نرخ واکنش} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Δc تغییر غلظت در مدت زمان Δt است.

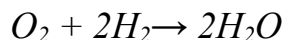


شکل - نرخ واکنش

نرخ واکنش شامل واکنش‌کننده‌ها، محصولات یا واکنش‌های میانی بوده و می‌تواند مثبت(افزایش غلظت) یا منفی(کاهش غلظت) باشد. برای نمایش غلظت یک ماده معمولاً آن ماده را در داخل کروشه نشان می‌دهند، مثلاً $[A]$ یعنی غلظت ماده A .

رابطه نرخ واکنش با معادلات استوکیومتری

معادله استوکیومتری زیر را در نظر بگیرید:



در این معادله ارتباط تعداد مول‌های واکنش‌کننده‌ها و محصولات نشان داده شده است. این معادله می‌گوید برای تولید دو مول آب، باید یک مول اکسیژن و دو مول هیدروژن با هم واکنش کنند، پس نرخ مصرف هیدروژن دو برابر اکسیژن است:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$$

نرخ تولید آب نیز دو برابر نرخ مصرف اکسیژن است. چون آب محصول است پس نرخ تغییر غلظت آن مثبت است ولی در مورد واکنش‌کننده‌ها این نرخ منفی است، پس:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -2 \frac{d[O_2]}{dt}$$

یا

با این نرخ‌های متفاوت اجزا چگونه می‌توان نرخ واکنش را تعیین کرد؟
روش معمول، در نظرگیری ضرایب استوکیومتری در تعریف نرخ است. این ضرایب همان اعداد جلوی اجزای معادله موازنه شیمیایی هستند. در معادله فوق ضرایب استوکیومتری برای اکسیژن ۱ و برای آب و هیدروژن ۲ است. نرخ واکنش (r) برای هر جزء A عبارت است از:

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$$

به علاوه برای واکنش‌کننده‌ها علامت منفی و برای محصولات علامت مثبت در نظر گرفته می‌شود، در نتیجه نرخ واکنش همواره مثبت بوده و برای یک واکنش معین، بدون توجه به اجزا، مقداری ثابت دارد.

قوانین نرخ

به طریق تجربی مشاهده شده که نرخ‌های فوق به غلظت اجزای درگیر در واکنش بستگی دارد. رابطه بین نرخ و غلظت اجزا را اغلب در قالب معادله‌ای به نام **قانون نرخ** بیان می‌کنند. برخی از این قوانین ساده و برخی دیگر پیچیده هستند. اغلب واکنش‌ها از قانون نرخ زیر تبعیت می‌کنند:

$$r = k[A]^a[B]^b \dots$$

در این قانون k ثابت (یا ضریب) نرخ بوده و مشخصه یک واکنش خاص است. توان‌های $a, b, \dots$ نیز ثابت هستند. توان a مرتبه مربوط به A و توان b مرتبه مربوط به B است؛ مرتبه کل نیز $(a+b+\dots)$ است. معمولاً مرتبه‌ها اعداد صحیح هستند. برخی قوانین نرخ پیچیده هستند. چند شکل ساده از قوانین نرخ عبارتند از:

قانون نرخ مرتبه اول (که در آن نرخ با غلظت به توان یک متناسب است):

$$r = k_{1st}[A]^1$$

که k_{1st} ثابت نرخ مرتبه اول نام دارد. گفته می‌شود معادله نرخ و واکنشی که توسط آن تعریف می‌شود از نظر A از مرتبه اول است و چون یکای r غلظت بر زمان و یکای $[A]$ غلظت است، بنابراین یکای k_{1st} عکس زمان است.

یک قانون نرخ مرتبه دوم که در آن نرخ واکنش با غلظت به توان دو متناسب است به شکل زیر است:

$$r = k_{2nd}[A]^2$$

k_{2nd} ثابت نرخ مرتبه دوم نام دارد. در این حالت گفته می‌شود معادله نرخ و واکنشی که توسط آن تعریف می‌شود از نظر A از مرتبه دوم است. یکای k_{2nd} عکس حاصل ضرب زمان در غلظت است.

با دانستن قانون نرخ و ثابت آن می‌توان از آن برای پیش‌بینی هر شرایطی (از نظر غلظت) استفاده کرد. این قانون به صورت موجز و کاربردی نرخ واکنش را نشان می‌دهد. از این نرخ می‌توان در یک مدل، مثلاً مدل اتمسفر برای پیش‌بینی نرخ واکنش کاتالیزور شده با آنزیم، استفاده کرد. شکل قانون نرخ می‌تواند در مورد سازوکار واکنش اطلاعاتی را ارائه دهد. دانستن قانون نرخ ما را قادر می‌سازد تا وابستگی غلظت از اندازه ثابت نرخ را به صورت جداگانه در نظر بگیریم.

عوامل موثر بر نرخ واکنش

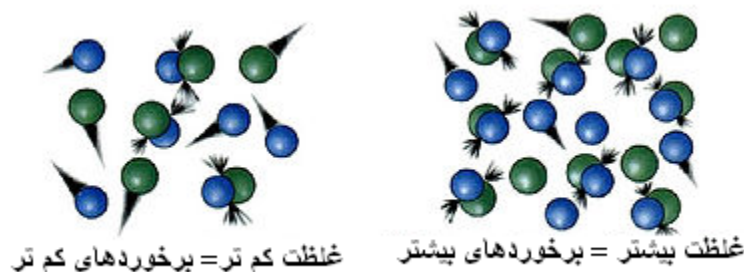
عوامل موثر بر نرخ واکنش از قرار زیر هستند:

۱- ماهیت واکنش‌کننده‌ها: بسته به نوع مواد واکنش‌کننده، زمان واکنش متفاوت است. واکنش‌های اسیدی، تشکیل نمک‌ها و تبادل یون‌ها واکنش سریع بوده ولی ایجاد پیوند کووالانسی بین مولکول‌ها و تشکیل مولکول‌های بزرگ جزء واکنش‌های بسیار کند هستند.

طبیعت و استحکام پیوند در مولکول‌های واکنش‌کننده تاثیر زیادی بر نرخ تبدیل آن‌ها به محصولات دارد.

۲- حالت فیزیکی: وقتی واکنش‌کننده‌ها هم فاز هستند (مثل محلول‌های آبی)، جنبش گرمایی موجب تماس آن‌ها می‌شود؛ ولی وقتی واکنش‌کننده‌ها در فازهای مختلفی هستند، واکنش فقط به سطح مشترک بین آن‌ها محدود می‌شود. در مورد فازهای مایع و جامد این سطح همان سطح مایع است و برای تکمیل واکنش باید آن را به شدت تکان داده و هم زد. هر چه یک ماده جامد یا مایع به اجزای ریزتری تقسیم شود سطح تماس بیشتر شده و واکنش سریع‌تر انجام می‌گیرد.

۳-غلظت: بنا بر نظریه برخورد^۱ غلظت نقش مهمی در واکنش‌های شیمیایی دارد، زیرا برای واکنش باید مولکول‌ها با هم برخورد کنند و هرچه غلظت واکنش‌کننده‌ها بیشتر باشد بسامد برخوردهای مولکولی بیشتر می‌شود.



شکل - تاثیر غلظت در واکنش‌های شیمیایی

۴-دما: دما تاثیر زیادی بر نرخ واکنش دارد. در دماهای بالاتر انرژی گرمایی مولکول بیشتر و در نتیجه بسامد برخوردهای مولکولی هم بیشتر است. به صورت تخمینی به ازای هر 10°C افزایش دما، نرخ واکنش دو برابر می‌شود.

۵-فشار: در واکنش‌های گازی افزایش فشار موجب افزایش برخورد واکنش‌کننده‌ها شده و نرخ واکنش زیاد می‌شود (فعالیت یک گاز با فشار جزیی آن نرخ واکنش رابطه مستقیم دارد). در این حالت تاثیر فشار مثل غلظت است.

تبادل

سینتیک شیمیایی در رابطه با نرخ واکنش شیمیایی بوده ولی ترمودینامیک شیمیایی میزان احتمال وقوع واکنش را تعیین می‌کند. در یک واکنش بازگشت‌پذیر، تعادل شیمیایی در هنگامی رخ می‌دهد که واکنش‌های پیشرو و پسرو یکسان بوده و غلظت واکنش‌کننده‌ها و محصولات دیگر تغییر نمی‌کند.

انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس تعیین می‌کند که آیا یک واکنش انجام می‌شود یا خیر، ولی سینتیک شیمیایی سرعت واکنش را تعیین می‌کند. یک واکنش می‌تواند بسیار گرمازا بوده و دارای تغییر انتروپی مثبت باشد ولی اگر نرخ واکنش آن خیلی پایین باشد عملاً رخ نمی‌دهد.

۱ - برطبق نظریه برخورد (collision theory) قبل از انجام یک واکنش لازم است مولکول‌ها با هم برخورد کنند و تنها برخوردهایی که از انرژی کافی برخوردار هستند انرژی اکتیواسیون یک واکنش را تامین می‌کنند.

اگر یک واکنش‌کننده بتواند دو محصول مختلف را تولید کند معمولاً آنی که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است تشکیل می‌شود مگر در موارد خاص که واکنش‌کننده تحت کنترل واکنش سینتیک قرار بگیرد. از روابط انرژی آزاد گیبس می‌توان ضرایب نرخ واکنش را پیش بینی کرد. سینتیک شیمیایی می‌تواند در مورد زمان اقامت و انتقال حرارت در یک راکتور شیمیایی (حوزه مهندسی شیمی) یا توزیع جرم مولی (حوزه مهندسی پلیمر) اطلاعاتی ارائه دهد.

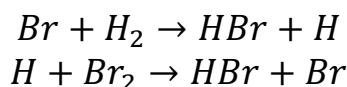
کاربرد

مدل‌های ریاضی که سینتیک واکنش‌های شیمیایی را تشریح می‌کنند ابزاری در دست شیمیدان‌ها و مهندسين شیمی هستند تا فرآیندهای شیمیایی نظیر تجزیه مواد غذایی، رشد میکروارگانیسم‌ها، تجزیه لایه ازن و شیمی پیچیده سیستم‌های بیولوژیکی را درک کنند. همچنین از این مدل‌ها می‌توان برای طراحی یا اصلاح راکتورهای شیمیایی، حذف محصولات جانبی مضر و ارائه محصولات موثرتر استفاده کرد. مثلاً در فرآیند کراکینگ، می‌توان از مدل‌های سینتیک شیمیایی برای تعیین دما و فشاری استفاده کرد که در طی آن بیشترین بنزین تولید می‌شود.

واکنش‌های زنجیره‌ای

واکنش‌های زنجیره‌ای عبارت از یک مجموعه واکنش هستند که به صورت چند مرحله‌ای رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها از یک سری مراحل مقدماتی استفاده می‌شود. مثلاً در مورد واکنش کلی :

دو واکنش زیر در نظر گرفته می‌شود:



ابتدا در مرحله اول Br با H_2 واکنش یافته و HBr و یک اتم H تولید می‌شود. در مرحله بعد این اتم H با Br_2 واکنش یافته و HBr و یک اتم Br تولید می‌شود. مجدداً اتم Br طبق مرحله اول عمل کرده و در مجموع با اتم H تولیدی دو مولکول HBr دیگر تولید می‌کند. این فرآیند بارها و بارها تکرار شده و با توجه به عدم از بین رفتن Br در مجموع دو مرحله، یک اتم Br می‌تواند تعداد زیادی مولکول HBr تولید کند.

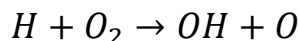
این دو مرحله یک زنجیره را تشکیل می‌دهند که خروجی مرحله دوم آن ورودی مرحله اول است. اتم‌های H و Br که واکنش را به پیش می‌برند حامل‌های زنجیره (chain carriers) نامیده می‌شوند. دو واکنش فوق نیز که موجب تولید محصول می‌شوند نیز مراحل انتشار زنجیره (chain propagation)

(steps) گفته می‌شوند. بدین ترتیب مشاهده می‌شود که یک اتم Br (حامل زنجیره) می‌تواند تعداد نامحدودی H_2 و Br (محصول) تولید کند. احتراق درون شعله‌ها، پلیمریزاسیون انجام شده برای تولید پلاستیک و شیمی اتمسفر (جو) مثال‌های دیگری از واکنش‌های زنجیره‌ای هستند.

واکنشی که منجر به تولید حامل زنجیره می‌شود را **مرحله آغازین (initiation step)** و فرآیندهایی که موجب نابودی حامل‌های زنجیره می‌شوند را **مراحل پایانی (termination steps)** گویند. حرارت آزاد شده در نتیجه کار، به اجسام جانبی منتقل می‌شود.

مراحل دیگری نیز امکان‌پذیر است. یکی از آن‌ها **مرحله بازدارندگی (inhibition step)** نام دارد که طی آن بخشی از محصول مصرف شده و موجب کاهش نرخ کلی واکنش می‌شود. در واکنش $Br_2 + H_2$ واکنش زیر یک مرحله بازدارندگی مهم محسوب می‌شود:

در این مرحله حامل‌های زنجیره‌ای از بین نرفته ولی محصول از بین می‌رود. برخی واکنش‌ها دارای **مراحل انشعاب زنجیره (chain branching steps)** هستند که طی آن یک حامل زنجیره‌ای به گونه‌ای عمل می‌کند تا حامل‌ها را افزایش دهد. مثلاً برای واکنش $H_2 + O_2$ واکنش انشعابی زیر می‌تواند صورت بگیرد:



که در آن OH و O هر دو حامل زنجیره هستند. واکنش‌های انشعابی زنجیره موجب افزایش نرخ واکنش، تا حد وقوع انفجار، می‌شوند.

سازوکار فرآیند احتراق

شعله

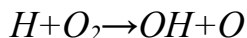
شعله یک ناحیه نورانی گازی است که با حرارت همراه است. شعله از یک جبهه واکنش‌گر تشکیل شده که در اثر نفوذ انرژی یا رادیکال‌های آزاد از گازهای داغ سوخته شده به گازهای خنک‌تر واکنش نیافته، یا از طریق اختلاط سوخت و هوا ایجاد می‌شود. دما و رنگ شعله تابع نوع سوخت می‌باشد. برای مثال وقتی یک شمع روشن می‌شود مولکول‌های سوخت درون فتیله شمع تبخیر شده و به سرعت با اکسیژن هوا واکنش می‌یابد. در اثر گرمای حاصل سوخت بیشتری تبخیر می‌شود تا شعله پایداری ایجاد شود. دمای بالای شعله موجب تجزیه مولکول‌های بخار سوخت شده و محصولات ناقص احتراق و رادیکال‌های آزادی ایجاد می‌شود که با هم و با اکسیدکننده واکنش می‌یابند. انرژی کافی درون شعله موجب تحریک الکترون‌ها در طی واکنش‌های واسطه‌گذرا شده (مثل CH و C_2) و در نتیجه آزادسازی انرژی اضافی، نور مرئی منتشر می‌شود.

سینتیک شیمیایی درون شعله بسیار پیچیده بوده و از تعداد زیادی واکنش شیمیایی و نمونه‌های واسطه (اغلب شامل رادیکال‌ها) تشکیل می‌شود. برای مثال در سینتیک شناخته شده^۱ GRI-Mech از ۵۳ گونه و ۳۲۵ واکنش پایه برای تشریح احتراق بیوگاز استفاده شده است. رنگ شعله تابع عوامل مختلفی است که مهم‌ترین آن تابش جسم سیاه (مثل دوده) و انتشار باند طیفی می‌باشد. در شعله هیدروکربن‌ها مهم‌ترین عامل موثر بر رنگ، تغذیه اکسیژن و میزان پیش اختلاط سوخت-اکسیژن است که بر نرخ احتراق و در نتیجه دما و مسیر واکنش و در نتیجه رنگ شعله تاثیر می‌گذارد.

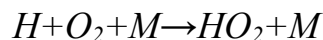
انتشار شعله

یک شعله ثابت در یک نقطه، به داخل جریانی از سوخت و هوا منتشر می‌شود. در این حالت سرعت انتشار باید با سرعت گاز مطابقت نماید تا شعله در محل خود ثابت بماند. شکل شعله به چگونگی انتشار واکنش از گازهای داغ سوخته شده به گازهای خنک‌تر واکنش نیافته بستگی دارد. سرعت انتشار شعله تحت تاثیر نفوذ مولکولی و سینتیک شیمیایی است.

شعله عبارت از مجموعه امواج پایداری است که در جهت عمود بر امتداد خویش گسترش می‌یابد و دارای نور است. وجود نور به دلیل آزاد شدن مقدار زیادی انرژی است. شعله از دیر باز توسط بشر شناخته شده و از بیش از ۱۵۰ سال پیش توسط اشخاصی نظیر ولتا، برتهولت و دالتون به صورت علمی مورد مطالعه قرار گرفته است. در طی شعله ایجاد شده توسط مخلوط یک سوخت هیدروکربنی و هوا آشکار شده که اتم‌های هیدروژن در معرض دو واکنش قرار می‌گیرند. ابتدا یک واکنش زنجیره‌ای:



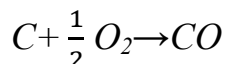
و سپس واکنش ترکیب مجدد:



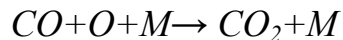
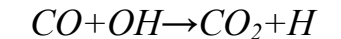
که M نشانگر سایر اجزا است.

واکنش زنجیره‌ای با فشار رابطه مستقیم داشته و دارای انرژی اکتیواسیون بالایی است، پس شدت آن به سرعت با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد؛ در حالی که واکنش ترکیب مجدد با مرتبه دوم فشار رابطه داشته و نسبت به دما حساس نیست. در منطقه‌ای که شعله پیش‌گرم شده، اتم‌های هیدروژن به سمت گاز سرد نفوذ کرده و واکنش می‌یابند. در مناطق با دمای بالا معمولاً واکنش‌های زنجیره‌ای اتفاق افتاده و شدت واکنش ترکیب مجدد پایین است.

واکنش‌های کربن سوخت نیز به صورت زیر است:



1- Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. "GRI-Mech 3.0"



واکنش اکسایش CO به CO₂ گرمازا بوده و باعث افزایش دمای شعله می‌شود. همچنین این واکنش سرعت اشتعال را نیز بالا می‌برد.

تنها در یک محدوده خاص از نسبت سوخت - هوا است که اشتعال امکان‌پذیر است. به فقیرترین نسبت سوخت - هوایی که امکان تشکیل شعله وجود دارد **حد پایین اشتعال‌پذیری** و به غنی‌ترین نسبت سوخت - هوایی که طی آن نیز امکان تشکیل شعله وجود دارد **حد بالای اشتعال‌پذیری** می‌گویند. محدوده بین دو حد فوق را نیز **محدوده اشتعال‌پذیری** گویند. در جدول زیر محدوده اشتعال‌پذیری برخی سوخت‌ها ارائه شده است.

جدول - محدوده اشتعال‌پذیری برخی سوخت‌ها بر حسب نسبت سوخت-هوا

محدوده اشتعال‌پذیری بر حسب نسبت سوخت-هوا		فرمول	سوخت
حد پایین	حد بالا		
۰/۰۶۶۷	۰/۲۰۰	CH ₄	متان
۰/۰۸۰۳	۰/۳۱۰۶	C ₂ H ₆	اتان
۰/۱۰۵۳	۰/۴۲۱۹	C ₃ H ₈	پروپان
۰/۱۱۸۹	۰/۵۳۷۶	C ₄ H ₁₀	بوتان
-	۱/۰۵۲۶	C ₈ H ₁₈	اکتان
۰/۰۲۷۴	۰/۱۴۸۸	CH ₃ OH	متانول
۰/۰۵۲۸	۰/۳۰۴۹	C ₂ H ₅ OH	اتانول
-	۰/۳۹۲۲	C ₃ H ₇	پروپانول
۰/۰۱۳۵	۰/۲۵	H ₂	هیدروژن مونواکسید
۰/۰۱۳۵	۰/۰۸	CO	کربن

ترتیب اعمال احتراق از قرار زیر است:

۱- واکنش‌های پیش‌احتراق (precombustion reactions)

۲- احتراق (combustion)

۳- واکنش‌های جلوی شعله (post flame reactions)

در طی واکنش های پیش احتراق مراحل شامل ایجاد هسته های اولیه شعله صورت می گیرد. این هسته ها می توانند در اثر ایجاد یک جرقه یا توسط یک شعله دیگر به وجود بیایند. در مرحله واکنش های جلوی شعله نیز فعل و انفعالات به صورت ترکیب اجزای سوخت با هوا به همراه واکنش های فرعی پیش می روند.

مرحله دوم (احتراق) بدنه اصلی فرآیند ها را تشکیل می دهد. احتراق به دو صورت انجام می گیرد:

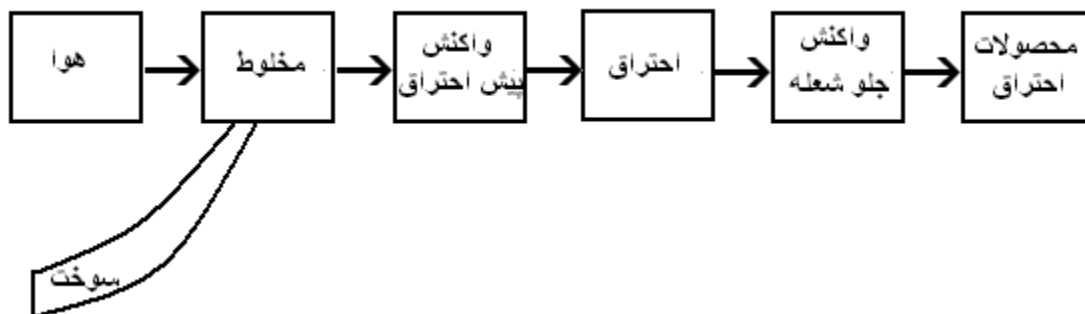
۱- احتراق با شعله پیش آمیخته (همگن) (premixed flame)

۲- احتراق با شعله نفوذی (diffusion flame)

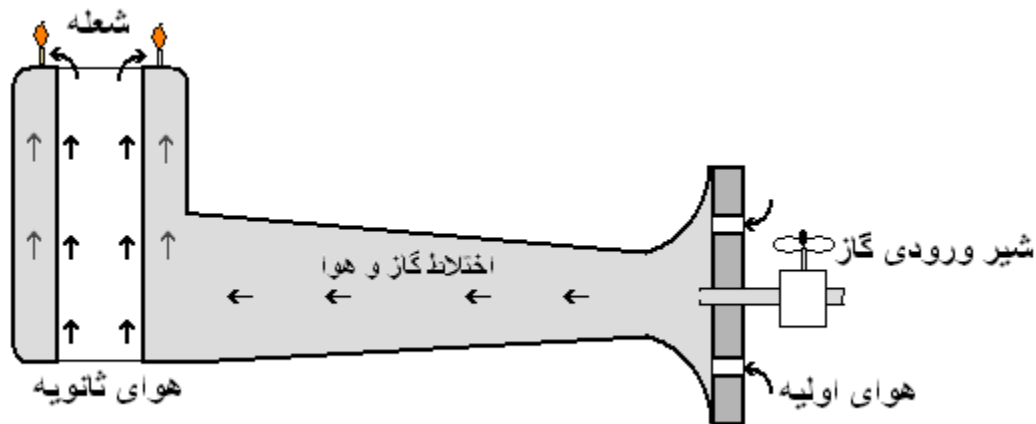
هر یک از این نوع شعله ها می توانند به صورت آرام یا مغشوش باشند.

شعله پیش آمیخته (همگن)

در طی یک شعله پیش آمیخته (همگن) سوخت و هوا ابتدا کاملاً مخلوط شده و سپس با زدن یک جرقه واکنش های اصلی احتراق صورت می گیرد، به طوری که ابتدا از محل جرقه شعله ای ایجاد شده و شروع به حرکت می کند. با حرکت شعله به سمت مخلوط نسوخته جلوی آن محصولات احتراق در پشت آن باقی می ماند. سطح مشترک قسمت های سوخته شده و نسوخته را **جبهه** یا **پیشانی شعله** (flame front) گویند. این جبهه با سرعت معینی به نام **سرعت شعله** به سمت قسمت نسوخته حرکت می کند و طی آن شدت احتراق بسیار بالا است. در طی این نوع شعله، هوا و سوخت وارد منطقه اختلاط (mixing zone) شده و پس از تکمیل اختلاط، احتراق صورت می گیرد. احتراق در موتورهای کاربوراتوری (بنزینی)، چراغ بونزن و اجاق گاز از نوع پیش آمیخته است. از آنجا که انفجار این نوع مخلوط به سادگی میسر است، در عمل از آن کمتر استفاده می شود. در شکل زیر طرحواره شعله و احتراق همگن نشان داده شده است:



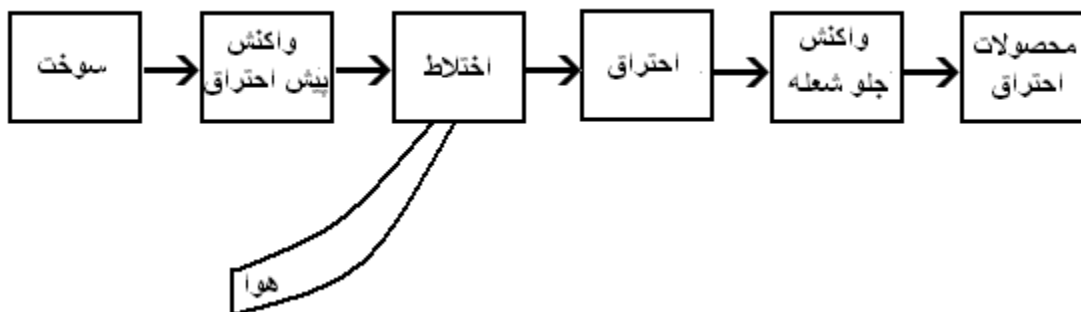
شکل - طرحواره احتراق با شعله پیش آمیخته



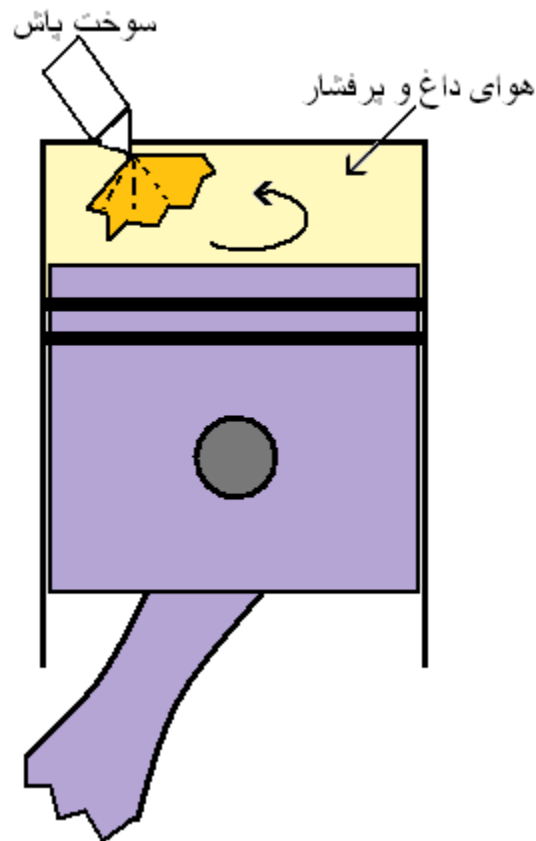
شکل - چگونگی اختلاط سوخت و هوا در اجاق گاز با شعله پیش آمیخته

شعله نفوذی

این نوع شعله نیز از دیرباز شناخته شده است. آتش‌های طبیعی اساساً ترکیبی از شعله‌های نفوذی کنترل‌شده بوده و شعله شمع یا چراغ نفتی مثال‌های دیگری از این نوع شعله هستند. شعله نفوذی شامل مناطق واکنش گرمایی است که در آن اکسایند (هوا) و سوخت به صورت مجزا وارد فضای احتراق می‌شوند. در شعله نفوذی واکنش‌های پیش‌احتراق، قبل از اختلاط سوخت و هوا انجام می‌گیرد. سپس در حین ورود سوخت و هوا به محفظه اختلاط، احتراق به شکل همزمان با نفوذ مولکول‌های سوخت در هوا انجام می‌گیرد (شکل زیر). شدت احتراق تابع میزان اختلاط سوخت و هوا است. شروع احتراق نفوذی در هنگامی است که نسبت سوخت - هوا در حد بالای اشتعال‌پذیری بوده و تا هنگامی که این نسبت به حد پایینی خود برسد احتراق ادامه می‌یابد. احتراق در موتورهای دیزلی، توربین‌های گاز، شعله کبریت و شمع همگی از نوع نفوذی هستند.



شکل - طرحواره احتراق نفوذی



شکل - احتراق با شعله نفوذی در موتور دیزل

در بررسی‌های کاربردی، از نظر شعله، عواملی باید زیر نظر قرار بگیرند:

- ۱- پایداری شعله، که به تابش حرارت حاصل از دیواره‌های محفظه بستگی دارد.
- ۲- رنگ شعله، که نشانگر چگونگی احتراق بوده و اغلب به صورت چشمی توسط افراد خبره کنترل می‌شود.
- ۳- طول شعله، که به طول فضای احتراق بستگی داشته و بلندی یا کوتاهی آن در کاربردهای مختلف متفاوت است.
- ۴- شکل شعله، که در عمل نشانگر سطح تحت تاثیر شعله است.
- ۵- دمای شعله، که نشانگر میزان کامل بودن یا نبودن احتراق است.

فناوری احتراق

اثرات آیرودینامیک در سیستم احتراق عبارتند از (شکل زیر):

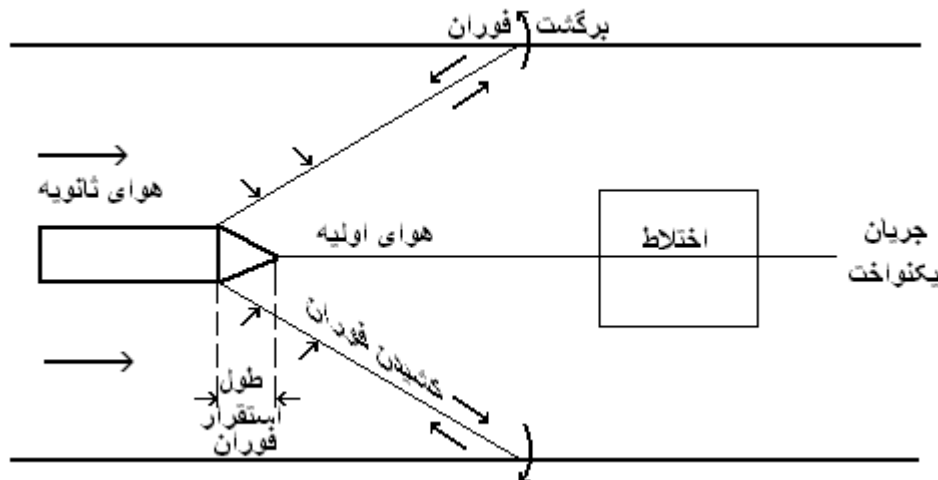
۱- استقرار یا تشکیل فوران (jet)

۲- امتداد فوران

۳- برگشت فوران

۴- اختلاط فوران

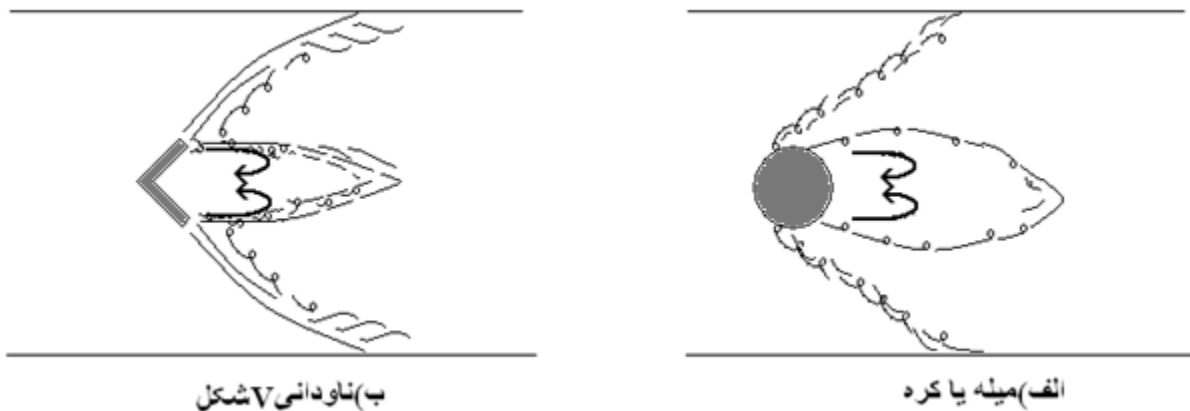
۵- جریان یکنواخت (پیستونی) (plug flow)



شکل-مدل یک فوران

اگر سرعت جریان، بالاتر از سرعت سوختن عادی یک مخلوط باشد فورانی به قطر تا شش برابر قطر فوران اولیه شعله به صورت پایدار تشکیل می شود. این عمل باعث می شود که شعله در جهت عکس به سمت دستگاه برگردد.

در مرحله امتداد فوران، شرایط آیرودینامیکی و مرزی به گونه ای است که سطح پیشانی شعله با زمان افزایش می یابد که می تواند منجر به پایداری شعله گردد. در حین امتداد فوران، هوای اطراف به سمت داخل کشیده شده و در نتیجه هوای ثانویه با سوخت مخلوط شده و اکسیژن کافی برای احتراق فراهم می یابد. به منظور ایجاد شعله همگن در سرعت های بالا معمولاً برای برگشت فوران از یک شعله فرعی یا بخشی از محفظه احتراق استفاده می شود. در شکل زیر دو نمونه از چگونگی برگشت جریان نشان داده شده است. به هر حال در منطقه برگشت، عملاً وجود هوا یا گازهای سوخته شده می تواند به احتراق کمک کند. در یک محفظه اختلاط همواره هوای مناسبی وجود دارد که طی آن سوخت با هوا مخلوط شده و برای یک احتراق موثر آماده می شود. در نهایت، در طی یک جریان یکنواخت، از طریق جریان فوران، مقدار حرکت منتقل می شود.



شکل-مثال هایی از نحوه ایجاد منطقه برگشت