

بررسی مدل غیر فیک برای محاسبه ضریب نفوذ کربن دی اکسید در آب با روش کاهش فشار

فرشته زارعی

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

رضا آذین*

بخش مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

شهریار عصفوری، حسین رهیده

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

چکیده: ذخیره و دفع CO₂ به سازندهای آبدی یک روش امیدوارکننده برای کاهش گازهای گلخانه‌ای و مقابله با پدیده گرم شدن کره زمین است. اندازه‌گیری میزان دقیق انحلال CO₂ در سفره‌های آب شور به یافتن یک مدل مناسب برای نفوذ گاز وابسته است. در حال حاضر به منظور اندازه‌گیری ضریب نفوذ ملکولی بیشتر از روش‌های غیر مستقیم، از جمله روش کاهش فشار استفاده می‌شود. مهم‌ترین نکته در این روش استفاده از مدل و شروط مرزی مناسب و تجزیه و تحلیل نتایج آزمایشگاه است. در این مقاله، از روش مدل‌سازی غیر فیک برای تحلیل داده‌های آزمایشگاهی روش افت فشار برای انتشار گاز CO₂ در سفره‌های آب شور استفاده شده و نتایج با مدل فیک با دو نوع شرط مرزی گوناگون، مقایسه شده است. بدین منظور با استفاده از حل معکوس و به حداقل رساندن تابع خطای تشکیل شده بین مقادیر فشار-زمان مدل‌سازی و تجربی، با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی، ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر تخمین زده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که ضریب نفوذ با در نظر گرفتن شرط مرزی غیر تعادلی بیش از دو برابر شده است و با نتایج تجربی سازگارتر است. همچنین، مدل غیر فیک با وجود ترم تنظیم‌کننده زمان تاخیر، رسیدن به تعادل را به تاخیر می‌اندازد و سازگاری بیشتری با نتایج تجربی به خصوص در لحظه‌های اولیه دارد.

واژه‌های کلیدی: مدل غیر فیک، مدل فیک، ضریب نفوذ، روش کاهش فشار

KEYWORDS: Nonfickian model, fickian model, Diffusion coefficient, Pressure decay method

مقدمه

می‌توان این گاز را به مخازن آبدی شور تزریق کرد. مخازن آبدی شور زیرزمینی با توجه به اینکه برای آشامیدن و یا کشاورزی مناسب نمی‌باشد

کربن دی‌اکسید به عنوان یک گاز گلخانه‌ای، یک عامل اساسی در فرایند گرمایش کره زمین است، به منظور حل این بحران

*E- mail: razinpgu@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

جدول ۱- طبقه بندی شرایط مرزی در سطح تماس گاز-مایع

نویسندگان	مواد مورد بررسی	سیستم مورد بررسی	مرجع
ریاضی (۱۹۹۶)	CH ₄ -نرمال پنتان	توده سیال	[۴]
ژانگ و همکاران (۲۰۰۰)	-CO ₂ / CH ₄ نفت سنگین	توده سیال	[۷]
آپریتی و همکاران (۲۰۰۲-۲۰۰۰)	-CO ₂ / CH ₄ بیتومن	توده سیال	[۸، ۹]
تارانواسان (۲۰۰۴-۲۰۰۶)	-CO ₂ / CH ₄ نفت سنگین	توده سیال	[۶، ۱۰]
شیخا و همکاران (۲۰۰۴-۲۰۰۶)	-CO ₂ / CH ₄ بیتومن	توده سیال	[۱۱، ۱۲]
اطمینان و همکاران (۲۰۱۳)	-CO ₂ / CH ₄ بیتومن	توده سیال	[۱۳-۱۵]
آذین و همکاران (۲۰۱۳)	CO ₂ -آبده نمکی	توده سیال	[۱۶]
ناطق و همکاران (۲۰۱۷)	CO ₂ -ایزواکتان- هگزانول	توده سیال	[۱۷]
جعفری راد و همکاران (۲۰۱۵)	CO ₂ -آبده نمکی	توده سیال	[۱۸]
سونیانگ و همکاران (۲۰۱۶-۲۰۱۸)	CO ₂ -نفت	محیط متخلخل	[۱۹-۲۱]
شی و همکاران (۲۰۱۷)	CO ₂ -آبده نمکی	توده سیال	[۲۲]
جو و همکاران (۲۰۱۹)	CO ₂ -نفت	محیط متخلخل	[۲۳]

تحلیلی شیخا و همکاران بدست آوردند [۱۸]. آذین و همکاران [۲۴]، به بررسی اثر دما و فشار بر میزان نفوذپذیری سیستم دی اکسیدکربن-آب، با کمک روند نمودار افت فشار پرداختند. آن‌ها نشان دادند که با افزایش دما، فشار تعادلی بیش تر می شود، چرا که با افزایش دما حلالیت گاز کاهش خواهد یافت و این موجب افت فشار کمتر در سیستم می شود و در نتیجه آن فشار تعادلی بزرگ تری خواهیم داشت. همچنین افزایش فشار اولیه موجب افزایش حلالیت در شرایط دما ثابت است. فیاضی و همکاران (۲۰۱۹) با استفاده از تصویر برداری مغناطیسی و یک روش حل عددی مقادیر ضریب نفوذ، انحلال پذیری و تورم مایع را برای سیستم گاز - نفت سنگین گزارش کردند [۲۵]. رزک و همکاران (۲۰۱۹) مطالعاتی در زمینه رفتار فازی سیال در فرآیند انحلال دی اکسید کربن در نفت سبک انجام دادند و نشان دادند که انحلال دی اکسید کربن در نفت سبک ویسکوزیته را تا ۶۱٪ کاهش می دهد [۲۶]. احمدی و همکاران (۲۰۲۰) نشان دادند که ضریب نفوذ

از این رو می تواند برای ذخیره سازی در نظر گرفته شود. اولین عملیات تزریق گاز به مخازن گازی آبد در اوایل سال ۱۹۹۰ در کانادا انجام شد. بدست آوردن نرخ انتقال جرم به وسیله نفوذ مولکولی، برای محاسبه مقدار گاز نفوذی درون آبد و نیز تعیین میزان انحلال در پروژه های تزریق گاز امری ضروری است. نفوذ در نتیجه حرکت تصادفی و برخورد مولکول ها به یکدیگر اتفاق افتاده و از اختلاف پتانسیل شیمیایی به دلیل اختلاف غلظت اجزا در یک سیستم چند جزئی نشات می گیرد. ضریب نفوذ پارامتر فیزیکی است که نمایانگر کیفیت فرآیند نفوذ است و به دو روش مستقیم و غیر مستقیم اندازه گیری می شود. روش مستقیم شامل تجزیه و تحلیل ترکیبات مخلوط است [۱، ۲]. به عبارتی در روش مستقیم، تغییرات درصد جزء نفوذکننده در طول ستون مایع با زمان، از طریق آنالیز ترکیب بررسی شده و ضریب نفوذ تعیین می شود. این روش ها معمولاً وقت گیر و هزینه بر است. بنابراین استفاده از روش های غیرمستقیم رواج بیشتری پیدا کرده است. در روش های غیرمستقیم از طریق اندازه گیری تغییرات ویژگی هایی که به دلیل انجام پدیده نفوذ تغییر می کند، می توان ضریب نفوذ را تعیین کرد. از جمله این ویژگی ها می توان به اندازه گیری فشار گاز نفوذی، حجم جزء نفوذکننده و چگالی فاز مایع، سرعت سطح مشترک و هم تراز کردن سطح گاز و مایع، و شکست تشعشع نیروی مغناطیسی برق و... اشاره کرد [۳]. یکی از مهم ترین و پرکاربردترین روش اندازه گیری ضریب نفوذ در سیستم های گاز - مایع روش کاهش فشار است که اولین بار توسط ریاضی معرفی شد [۴]. برخلاف سایر روش ها، روش کاهش فشار دارای سهولت و دقت بالایی است و از تئوری قوی برخوردار است [۳، ۵]. مبنای این روش بر این اساس است که، همان طور که مولکول های فاز گاز درون یک سلول بسته با فشار بالا به درون فاز مایع نفوذ می کنند فشار گاز کاهش می یابد. فرآیند نفوذ تا آنجا ادامه می یابد که فاز مایع اشباع از فاز گاز شود [۶]. چندین مدل ریاضی برای تعیین ضریب نفوذ از داده های آزمایشگاهی فشار - زمان پیشنهاد شده است و تمامی مدل های ارائه شده، از به کار بردن قانون دوم فیک و شرایط مرزی گوناگون، برای جزء حل شونده بدست آمده اند. یافتن شرط مرزی مناسب با سیستم وابسته به نوع گاز و مایع و شرایط انجام آزمایش است. جدول ۱ محاسبه ضریب نفوذ سیستم های گوناگون با روش کاهش فشار و معادله حاکم فیک را نشان می دهد. جعفری راد و همکاران (۲۰۱۵) به ارائه داده های آزمایشگاهی از تزریق دی اکسید کربن به محلول آب شور حاوی محلول یونی گوناگون با استفاده از روش کاهش فشار پرداختند و ضریب نفوذ را با روش

جدول ۲- شرایط آزمایشگاهی مورد تحت بررسی در آزمایش آذین و همکاران [۱۶]

ارتفاع ستون گاز (متر)	ارتفاع ستون مایع (متر)	ضریب تراکم پذیری	ثابت هنری مایع (کیلوپاسکال مترمکعب بر کیلوگرم)	دما (درجه سانتی گراد)	فشار تعادلی (کیلوپاسکال)	فشار اولیه (کیلوپاسکال)
۰/۳	۰/۱	۰/۶۸۲۸	۱۵۱/۵	۴۰	۵۵۵۶	۵۸۷۱

متخلخل انجام دادند. فنگ و همکاران [۴۰] در سال ۲۰۲۱ مدل خود را بر اساس معادله حاکم نفوذ غیرفیک با ضرایب متغیر گسترش دادند. در این مقاله داده‌های آزمایشگاهی آذین و همکاران [۱۶] روی سیستم آبدۀ نمکی- CO_2 با مدل غیرفیک مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر برای سیستم مورد نظر محاسبه شد. در ادامه مقادیر محاسبه شده با مدل فیک مقایسه شد. همچنین استفاده از شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی برای فصل مشترک گاز - مایع ارزیابی شد.

روش حل و مدل سازی ریاضی روش افت فشار

در روش افت فشار که برای محاسبه ضریب نفوذ گازها در مایعات استفاده می‌شود، گاز در یک سلول نفوذ با دمای یکنواخت و حجم ثابت بر روی حجمی از سیال قرار می‌گیرد. فاز مایع غیرفرار در تماس با فاز گاز است و در نتیجه گاز تا زمان اشباع شدن سیال به تدریج درون آن نفوذ می‌کند. در اثر انحلال گاز حل شونده، فشار گاز روند نزولی را طی می‌کند. روند تغییرات فشار گاز در اثر انحلال ثابت می‌گردد. از روی تغییرات فشار گاز در محفظه و ارتباط آن با تغییرات غلظت گاز در مایع و به کار بردن روش معکوس، پارامترهای انتقال جرم محاسبه می‌شود. داده‌های آزمایشگاهی با روش کاهش فشار و از مقاله آذین و همکاران [۱۶] گرفته شد که جزئیات آن در جدول ۲ آورده شده است. آنها ضریب نفوذ را برای ۶ مورد انتشار دی اکسید کربن به آبخوان شور در شرایط گوناگون دما و فشار مخزن و روش حل تحلیلی با معادله فیک گزارش کردند.

مدل سازی با معادله حاکم نفوذ فیک

شکل ۱ محفظه نفوذ را نشان می‌دهد، که سطح مشترک گاز-مایع در مکان $x = 0$ و انتهای محفظه در $x = L$ ، قرار گرفته است. این سیستم با فرضیاتی مانند عدم وجود واکنش شیمیایی، خالص در نظر گرفتن فاز گاز، ثابت بودن دما، ضریب نفوذ و ضریب تراکم پذیری، غیر فرار در نظر گرفتن سیال، صرفنظر کردن از تورم مایع و تبعیت تعادل ترمودینامیکی فاز گاز و مایع از قانون هنری، بر اساس معادله نفوذ سه‌موی فیک (معادله ۱) بیان می‌شود [۶، ۷، ۱۲].

دی اکسید کربن در آب در فشار یکسان با افزایش دما و همچنین در دمای یکسان با افزایش فشار رابطه مستقیم دارد [۲۷]. گرچه نظریه نفوذ فیک کاملاً توسعه یافته است، اما در بسیاری از سیستم‌ها چنین توصیف ساده‌ای جوابگو نیست، در چند سال اخیر تحقیقات بیشتری در زمینه اثر غیرفیک انجام شده است [۲۸]. یکی از مشکلات مدل فیک این است که معادله سه‌موی فیک نشان دهنده سرعت بی‌نهایت از نفوذ است که این ویژگی از لحاظ فیزیکی غیر قابل قبول است [۲۹]. برای مثال می‌توان به سیستم‌های حاوی حلال پلیمر [۳۰، ۳۱]، انتقال جرم گذرا، انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی و انتقال جرم در دمای بالا و یا شار نفوذ بسیار بزرگ اشاره کرد. داده‌های آزمایشگاهی در این زمینه وجود دارد که گواهی بر وجود فرایند نفوذ با سرعت محدود است [۳۳، ۳۲].

پس از اینکه مدل نفوذ هذلولی بر خصوصیات غیر فیزیکی سرعت نامحدود پخش، که از مشخصه‌های مدل سه‌موی نفوذ است، غلبه کرد؛ تحقیقات وسیعی از نفوذ هذلولی توسط محققین ارائه شد. تئوری نفوذ هذلولی اولین بار در سال ۱۹۵۸ توسط کاتالیو معرفی شد [۳۴]. ماکسول [۳۵] و کاتالیو با استفاده از تئوری کلاسیک فیک معادلات هذلولی نفوذ را بدست آوردند. در سال ۲۰۰۰ دپایر و همکاران بیان کردند، قوانین کلاسیک همچون فیک و فوریه، گرادیان غلظت و دما را، به صورت خطی با شار ارتباط می‌دهد و این عموماً کاربرد ندارد. آن‌ها مشکل اساسی این معادلات را در سیستم‌هایی همچون نفوذ در پلیمرها و جریان در طی مسیر یک محیط متخلخل بیان کردند [۳۶]. در سال ۲۰۱۵ علیزاده گیاشی و همکاران به بررسی نفوذ فیک و غیرفیک بر روی مخلوط هیدروکربن‌های سبک همراه با نفت سنگین به روش آزمایشگاهی اشعه x پرداختند. برای سیال‌هایی با ساختار نانو سیال و مخلوط تولوئن به همراه نفت سنگین رفتار غیرفیک را مشاهده نمودند [۳۷].

در سال‌های اخیر مطالعات گسترده در زمینه مدل سازی معادلات نفوذ و پخش غیرفیک انجام شده است. پارک و همکاران [۳۸] در سال ۲۰۱۸ پخش آلاینده‌ها در کانال را با معادله حاکم دوبعدی فیک مدل سازی کردند. نتایج حاکی از نزدیکی مقادیر مدل سازی با معادله پخش دوبعدی غیرفیک و مقادیر آزمایشگاهی داشت. شارول و همکاران [۳۹] در سال ۲۰۱۹ مطالعاتی روی مدل غیرفیک برای انتقال جرم در محیط

مدل سازی با معادله حاکم نفوذ غیر فیک

با توجه به معادلات اساسی بقای جرم و فلاکس انتقال جرم برای سیستم نشان داده شده در شکل ۱ داریم:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

$$\tau \frac{\partial J}{\partial t} + J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

که C غلظت گاز در فاز مایع، J فلاکس انتقال جرم نفوذی و τ ترم تاخیر زمان می‌باشد. به عبارت دیگر τ مدت زمانی است که طول می‌کشد تا سیستم به حالت تعادل برسد [۴۱]. حاصل ترکیب معادلات بالا با یکدیگر بر مبنای غلظت معادله ۸ و بر مبنای فلاکس معادله ۹ می‌باشد که شکل اصلی معادلات اصلاح شده فیک یا معادلات هذلولی غیر فیک است [۴۲].

$$\tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

$$\tau \frac{\partial^2 J}{\partial t^2} + \frac{\partial J}{\partial t} = D \frac{\partial^2 J}{\partial x^2} \quad (9)$$

هر کدام از معادله‌های بالا به دو شرط مرزی و دو شرط اولیه نیاز دارند. برای معادله ۸ می‌توان شروط اولیه را مطابق معادلات ۱۰ و ۱۱ و شروط مرزی را طبق معادله ۱۲ و ۱۳ در نظر گرفت [۴۲].

$$C = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (11)$$

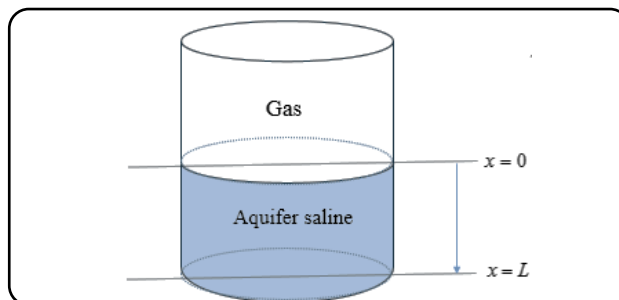
$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = -k(C_{eq} - C) \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad (13)$$

گسسته سازی معادلات با روش اختلاف محدود

برای حل عددی معادلات از روش تفاضل محدود ضمنی استفاده شد. برای گسسته سازی از تفاضل مرکزی برای مشتقات مکانی غلظت و از تفاضل پیشرو برای مشتقات زمانی غلظت استفاده شد. بر طبق همین روش معادلات ۱ تا ۵ به ترتیب طبق معادلات ۱۴ تا ۱۸ نوشته شده اند.

$$\frac{C_i^{p+1} - C_i^p}{\Delta t} = D \frac{C_{i-1}^{p+1} - 2C_i^{p+1} + C_{i+1}^{p+1}}{\Delta x^2} \quad (14)$$



شکل ۱- تصویر سلول افت فشار برای سیستم حل شونده- حلال

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

که C غلظت گاز در فاز مایع و D ضریب نفوذ گاز است. روش‌های متفاوتی برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی از داده‌های آزمایشگاهی فشار- زمان (در واقع حل معادله فیک) موجود است. انتخاب نوع روش، وابسته به سیال مورد استفاده، شرایط آزمایش، فرضیات مسئله و بررسی پارامترهای مؤثر در محاسبه میزان انتقال جرم دارد. قبل از شروع فرآیند نفوذ، غلظت گاز در مایع ناچیز است. بنابراین، شرط اولیه برای حل قانون دوم فیک به صورت معادله ۲ خواهد بود:

$$C|_{t=0} = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad (2)$$

بسیاری از محققان [۶-۸، ۱۳] به علت نفوذ ناپذیر بودن انتهای محفظه، انتقال جرم در این مکان را صفر در نظر گرفته اند. بنابراین شرط مرزی معادله ۳ از نوع نیومن را می‌توان در انتهای محفظه بکار برد:

$$\frac{\partial C}{\partial x}|_{x=L} = 0 \quad t > 0 \quad (3)$$

شرط مرزی روی سطح تماس تا حدود زیادی بستگی به نوع سیال دارد. با فرض این که در تمامی زمان‌ها، غلظت در سطح مشترک برابر با غلظت در فشار تعادلی باشد (به عبارتی دیگر شرایط در فصل مشترک برابر با شرایط تعادل باشد)، شرط مرزی از نوع دیریکله را برای فرآیند نفوذ می‌توان به صورت معادله ۴ نوشت:

$$C|_{x=0} = C_{eq}(P_{eq}) \quad t > 0 \quad (4)$$

در معادله بالا $C_{eq}(P_{eq})$ غلظت در فشار تعادلیست. در شرط مرزی دیگر، مطابق با معادله ۵، مقاومت سطحی در سطح انتقال جرم در نظر گرفته می‌شود. در حقیقت فرض می‌شود غلظت در سطح تماس ناپیوسته است.

$$-D \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=0} = k(C_{eq}(P_{eq}) - C(x=0, t)) \quad (5)$$

که k ضریب انتقال جرم است و غلظت تعادلی $C_{eq}(P_{eq})$ را می‌توان به کمک قانون هنری بیان کرد.

حل معکوس و بهینه سازی عددی

روش حل معکوس روشی است که در آن پارامترهای موردنیاز با حل عددی معادلات مربوطه به صورت غیرمستقیم تعیین می‌شوند. روش حل معکوس کاربردهای زیادی در مهندسی دارد. به عنوان مثال، نفوذپذیری مخزن، ضریب نفوذ و پخش و ضریب هدایت حرارتی را می‌توان از مشاهده واقعی فشار، غلظت و دما اندازه گیری کرد [۱۱]. در این مقاله از یک روش حل معکوس برای تخمین مقادیر ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر با تجزیه و تحلیل مقادیر فشار گاز اندازه‌گیری شده با زمان، استفاده شده است. معادلات حاکم برای ایجاد فشار جهت مقایسه با فشار اندازه گیری شده، قانون دوم فیک و معادله غیرفیک است که با استفاده از حل عددی به روش اختلاف محدود حل شده است. سپس نتایج دو مدل مقایسه شده است.

به طور کلی، مسائل معکوس با به حداقل رساندن یک تابع هدف با برخی از تکنیک های بهینه سازی حل می‌شوند. در این مسئله، تابع هدف که حداقل تخمین واریانس را ارائه می‌دهد، میانگین خطای نسبی مطلق مطابق معادله ۲۴ است.

$$OF = \sum_{i=1}^N \frac{P^{exp} - P^{cal}}{P^{exp}} = 0 \quad (24)$$

در این معادله، فشار P^{exp} اندازه‌گیری تجربی با روش کاهش فشار و P^{cal} فشار محاسبه شده بر اساس حل عددی است. بهینه‌سازی با استفاده از روش تقسیمات طلایی انجام شد. شکل ۲ الگوریتم کلی محاسبات ضریب نفوذ را نشان می‌دهد. در محاسبات مربوط به معادله حاکم نفوذ غیرفیک باید این الگوریتم برای سه مجهول (ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر) به صورت همزمان حل شود.

در این تحقیق ابتدا ضریب نفوذ و ضریب انتقال جرم به صورت عددی با حل معکوس معادله حاکم نفوذ سهموی فیک برای این آزمایش تخمین زده شد و با مقادیر منتشر شده مقایسه شد. سپس با حل معادله حاکم نفوذ هذلولی غیرفیک، پارامترهای انتقال جرم و زمان تاخیر محاسبه و با قانون کلاسیک فیک مقایسه شد. مراحل انجام محاسبات به ترتیب زیر انجام شده است:

- ۱) حدس زدن یک بازه برای مقادیر ضریب نفوذ (یا سایر پارامترها)
- ۲) محاسبه غلظت از روی پارامترهای حدس زده شده با معادله حاکم فیک یا غیرفیک
- ۳) محاسبه فشار از روی غلظت محاسبه شده
- ۴) محاسبه تابع هدف (مقایسه فشار محاسبه شده با مدل و فشار اندازه گیری شده با روش افت فشار)
- ۵) حداقل کردن تابع هدف و گزارش مقادیر پارامترهای مجهول

$$C^p = 0 \quad (15)$$

$$\frac{C_i^{p+1} - C_{i-1}^{p+1}}{\Delta x} = 0 \quad (16)$$

$$C_i^{p+1} \Big|_{x=0} = C_{eq}(P_{eq}) \quad (17)$$

$$-D \frac{C_{i+1}^{p+1} - C_i^{p+1}}{\Delta x} \Big|_x = 0 = k(C_{eq}(P_{eq}) - C_i^{p+1}) \quad (18)$$

برای حل عددی معادله غیرفیک هم می‌توان از گسسته سازی مستقیم معادله ۸ و یا از حل همزمان معادلات ۶ و ۷ استفاده کرد. در این کار از گسسته سازی و حل معادلات ۶ و ۷ به صورت همزمان و شرایط مرزی ۱۰ تا ۱۳ استفاده شد. این معادلات به ترتیب طبق معادلات ۱۹ تا ۲۲ گسسته سازی شده است.

$$\frac{C_i^{p+1} - C_i^p}{\Delta t} + \frac{J_i^{p+1} - J_{i-1}^{p+1}}{\Delta x} = 0 \quad (19)$$

$$\tau \frac{J_i^{p+1} - J_i^p}{\Delta t} + J_i^{p+1} = -D \frac{C_i^{p+1} - C_{i-1}^{p+1}}{\Delta x} \quad (20)$$

$$\frac{C_{i+1}^{p+1} - C_i^{p+1}}{\Delta x} = (-k/D)(C^* - C_i^{p+1}) \quad (21)$$

$$\frac{C_i^{p+1} - C_{i-1}^{p+1}}{\Delta x} = 0 \quad (22)$$

از حل معادلات ذکر شده توزیع غلظت محاسبه شد و همان‌طور که در قسمت بعدی شرح داده شده با استفاده از توزیع غلظت، توزیع فشار محاسبه شده است. سپس با استفاده از حل معکوس و به حداقل رساندن تابع خطای تشکیل شده بین توزیع فشار محاسبه شده و تجربی، با استفاده از روش‌های بهینه سازی، ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر تخمین زده شده اند.

ارتباط تغییرات غلظت با فشار

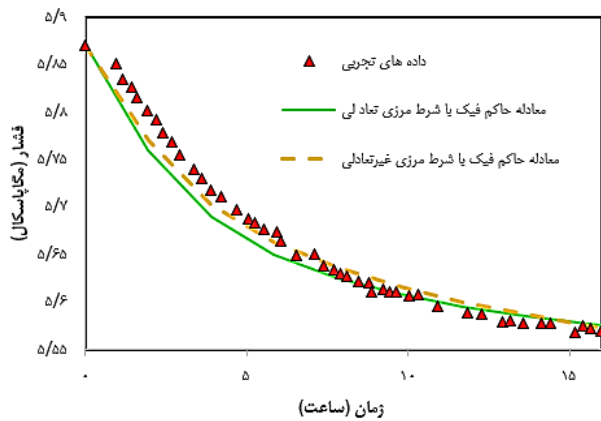
تغییرات غلظت در فاز مایع طبق قانون بقای جرم با تغییرات فشار در فاز گاز مرتبط می‌شوند. در واقع جرم گاز نفوذ کننده در مایع برابر با تفاضل جرم اولیه و نهایی گاز در نظر گرفته می‌شود. با ادغام معادله حالت طبق قانون گازهای ایده آل و قانون اول فیک، ارتباط تغییرات غلظت و فشار طبق معادله ۲۳ قابل محاسبه است:

$$\frac{dC}{dx} = - \frac{h_g}{ZRTD} \frac{dP}{dt} \quad (23)$$

در رابطه بالا D ضریب نفوذ، R ثابت گازها، h_g ارتفاع ستون گاز موجود در بالای مایع، T دمای گاز و Z ضریب تراکم پذیری گاز است [۱۲].

جدول ۳- درصد میانگین خطای نسبی مطلق محاسبه شده برای شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی

میانگین خطای نسبی مطلق	معادله حاکم فیک با شرط مرزی تعادلی	معادله حاکم فیک با شرط مرزی غیرتعادلی
۸ ساعت اولیه	۰/۳۹	۰/۲۱



شکل ۳- فشار آزمایشگاهی توسط آذین و همکاران [۱۶] در مقابل فشار محاسبه شده با شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی

شکل ۳ فشار آزمایشگاهی اندازه گیری شده توسط آذین و همکاران و فشار محاسبه شده با معادله فیک با دو شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳ مشخص است و همچنین با توجه به مقادیر میانگین خطای نسبی مطلق [۴۳] محاسبه شده در جدول ۳، برای شرط مرزی تعادلی اختلاف بین فشار آزمایشگاهی و فشار محاسبه شده در لحظات اولیه زیاد است اما با گذشت زمان و رسیدن به حالت تعادل این اختلاف کمتر می‌شود. اما این اختلاف در لحظات اولیه باعث بروز خطای زیادی در تخمین ضریب نفوذ می‌گردد. همانطور که مشخص است مقدار ضریب نفوذ از $3/8 \times 10^{-8}$ در شرط مرزی تعادلی به $7/766 \times 10^{-8}$ در شرط مرزی غیرتعادلی می‌رسد، درحقیقت ضریب نفوذ دوبرابر شده است.

دلیل این اختلاف در لحظات اولیه این است که سیستم دی اکسیدکربن - آبدۀ نمکی آنچنان که در شرط مرزی تعادلی فرض می‌شود، نمی‌تواند زود به حالت تعادل برسد. این حقیقت نشان دهنده این موضوع است که شرط مرزی غیرتعادلی سازگاری بیشتری با این مسئله داشته و مقدار ضریب نفوذ محاسبه شده در آن دقت بیشتری دارد [۶].

شرط مرزی غیرتعادلی با در نظر گرفتن مقاومت حاصل از انحلال $(\frac{1}{k})$ در سطح تماس دو فاز، مدت زمان رسیدن به تعادل را افزایش می‌دهد و توانسته است مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۲- الگوریتم کلی محاسبات ضریب نفوذ

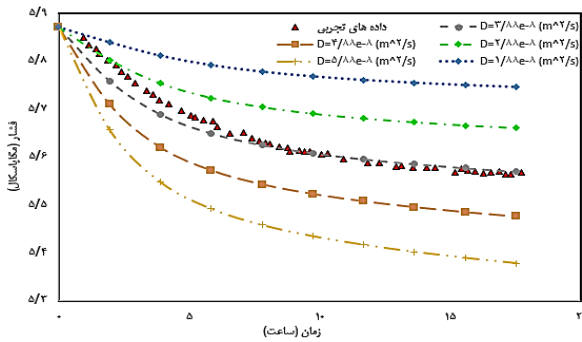
این مراحل برای معادله فیک با شرط مرزی غیرتعادلی با دو مجهول و معادله غیرفیک با شرط مرزی غیرتعادلی با سه مجهول پارامترهای گوناگون ادغام و حل شده است.

نتایج و بحث

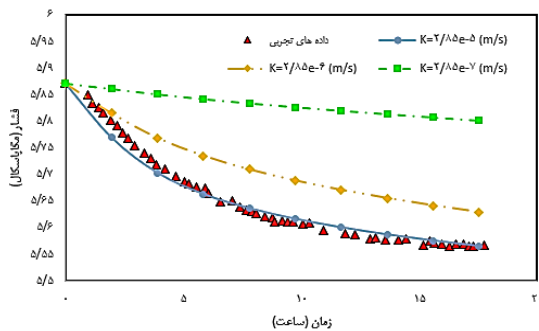
از آن جا که فرضیات مدل تحلیلی شیخا [۱۱، ۱۲] باعث ایجاد تفاوت زیادی بین مقادیر فشار آزمایشگاهی اندازه گیری شده توسط آذین و همکاران [۱۶] و فشار محاسبه شده با حل تحلیلی به روش شیخا می‌شود، نمی‌توان به مقادیر ضریب نفوذ محاسبه شده از این روش اطمینان کرد. در حقیقت این مدل با داده های تجربی مطابقت ندارد. در ادامه، فشار محاسبه شده با مدل غیرفیک اندازه گیری می‌شود و ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم و زمان تاخیر گزارش می‌شود.

نتایج معادله نفوذ سهموی فیک

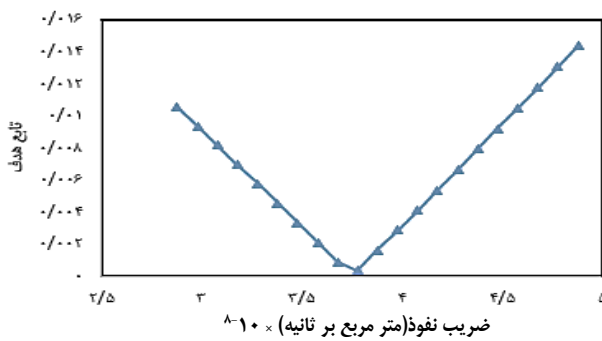
تقریباً می‌توان گفت تمام محققان محفظه نفوذ در روش کاهش فشار را با معادله فیک با دو شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی مدل کرده اند.



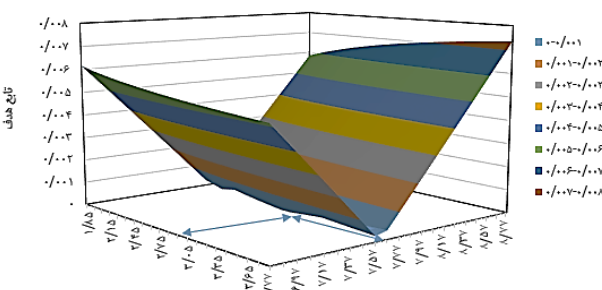
شکل ۴- تغییرات فشار برحسب زمان در مقادیر گوناگون ضریب نفوذ



شکل ۵- تغییرات فشار بر حسب زمان در مقادیر گوناگون ضریب انتقال جرم و در $D=7/766 \times 10^{-8}$



شکل ۶- رسم تابع هدف بر حسب پارامترهای مجهول برای معادله فیک با شرط مرزی تعادلی

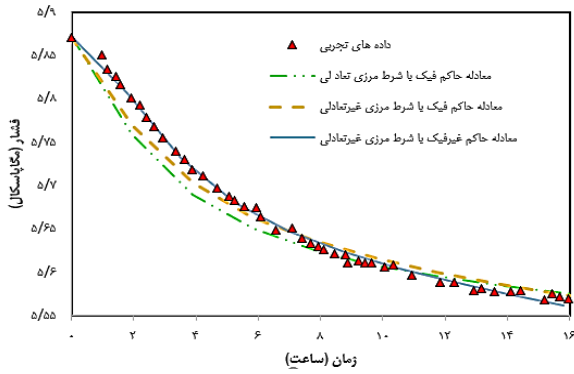


شکل ۷- رسم تابع هدف بر حسب پارامترهای مجهول برای معادله فیک با شرط مرزی غیر تعادلی

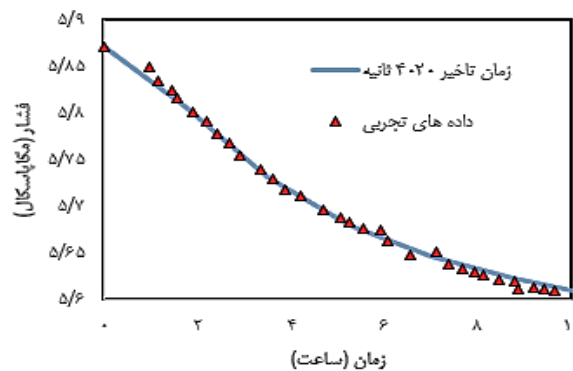
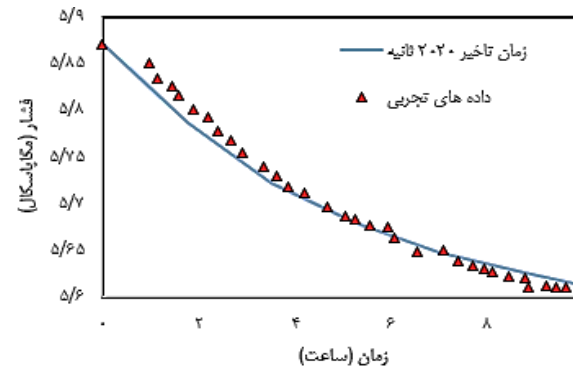
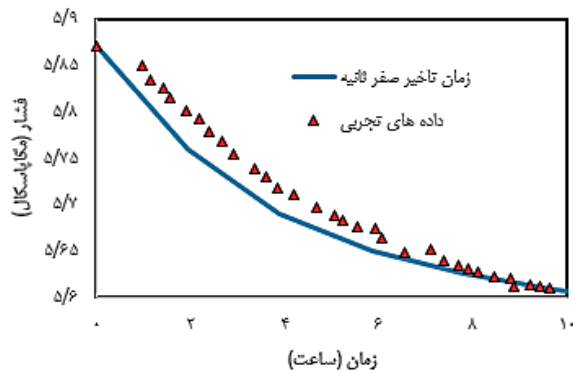
داشته باشد. استفاده از شرط مرزی غیرتعادلی تا حدود زیادی وابسته به ضریب انتقال جرم (k) بین دو فاز است. از نظر فیزیکی وقتی k به اندازه کافی بزرگ باشد یا مقاومت سطحی بین دو فاز به اندازه کافی کم باشد، شرط مرزی غیرتعادلی به شرط مرزی تعادلی نزدیک می‌شود. مقدار عددی k از صفر تا بی‌نهایت متغیر است. $k \approx \infty$ معادل عدم وجود مقاومت سطحی بین دو فاز و انتقال جرم بی‌نهایت یا شرط مرزی تعادلی است. در حالی که اگر $k \approx 0$ باشد، نمی‌توان از حل تحلیلی معادله نفوذ استفاده کرد. $k \approx 0$ در دو حالت ممکن است اتفاق بیفتند. مورد اول وقتی است که گاز غیر قابل انحلال در مایع باشد که در مورد سیستم های تزریق گاز امتزاجی برقرار نیست. مورد دوم وقتی اتفاق می‌افتد که ضریب نفوذ بی نهایت باشد یا طول ستون مایع خیلی کم باشد. بنابراین فرضیاتی مثل طول ستون گاز و مایع، فشار اولیه گاز و نوع سیستم مورد نظر تعیین کننده شرط مرزی و روش حل مورد استفاده در روش کاهش فشار می‌باشد [۶].

شکل ۴ تغییرات غلظت را در ضرایب نفوذ گوناگون برای معادله فیک با شرط مرزی تعادلی و شکل ۵ تغییرات غلظت را در ضرایب انتقال جرم گوناگون به ازای یک ضریب نفوذ مشخص نشان می‌دهد. همانطور که از شکل و مشخص است با افزایش ضریب نفوذ D ، همچنین با افزایش ضریب انتقال جرم k ، مقاومت سطحی $\frac{1}{k}$ بین دو فاز کاهش می‌یابد و میزان انتقال جرم بیشتری صورت می‌گیرد و در نتیجه افت فشار بیشتر شده است. هنگامی که شرط مرزی غیرتعادلی می‌شود قرار است پارامتر دیگری تحت عنوان ضریب انتقال جرم نیز گزارش شود و به عبارتی k از سمت بی‌نهایت به مقدار عددی میل می‌کند و این به معنی کاهش k و همچنین کاهش مقدار انتقال جرم است. پس برای اینکه مقدار انتقال جرم کاهش نیابد و از داده‌های آزمایشگاهی فاصله نگیرد باید مقدار ضریب نفوذ افزایش یابد.

برای محاسبه پارامترها در مدل فیک با شرط مرزی تعادلی از بهینه‌سازی با یک مجهول (ضریب نفوذ)، مدل فیک با شرط مرزی غیرتعادلی از بهینه‌سازی با دو مجهول (ضریب نفوذ و ضریب انتقال جرم) و در مدل غیرفیک از بهینه‌سازی با سه مجهول (ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم، زمان تاخیر) استفاده شده است. شکل ۶ و ۷ به ترتیب تابع هدف را بر حسب مجهولات در مدل فیک با شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است در نقطه ای که تابع هدف حداقل مقدار خود را دارد مجهولات تعیین می‌شوند.



شکل ۸- فشار آزمایشگاهی توسط آدین و همکاران [۱۶] در مقابل فشار محاسبه شده با مدل غیرفیک و مدل فیک با شرط مرزی تعادلی و غیرتعادلی



شکل ۹- تغییرات فشار بر حسب زمان در زمان های تاخیر گوناگون

نتایج معادله نفوذ هذلولی غیر فیک

فشار آزمایشگاهی و فشار محاسباتی با مدل فیک با دو شرط مرزی و مدل غیرفیک در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۸ مشخص است مدل غیرفیک این اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی در لحظات اولیه را به حداقل رسانده است، پس می‌توان گفت پارامترهای تخمین زده شده با این مدل دارای بیشترین دقت می‌باشد.

مقایسه نتایج حاصل از حل معادله غیرفیک با نتایج به دست آمده از تحقیقات آدین و همکاران، حاکی از آن است که، معادله حاکم نفوذ غیرفیک با شرط مرزی غیرتعادلی به دلیل داشتن پارامتر τ (فرض ترمودینامیک توسعه یافته غیرتعادلی) و تأخیر در زمان نفوذ، روند تغییرات فشار مشابه به فشار اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه دارد و خطای کمتری نسبت به معادله فیک با شرط مرزی غیرتعادلی (در نظر گرفتن مقاومت در سطح تماس بین دو سیال) داشته است. تاکید می‌شود که با بکار بردن معادله ماکسول-کاتانیو، به جای معادله فیک، فرض نامحدود بودن سرعت پخش اصلاح می‌گردد. شکل ۹ تغییرات فشار بر حسب زمان در سه زمان تاخیر گوناگون و در یک D و k مشخص را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۹ مشخص است وقتی زمان تاخیر صفر در نظر گرفته شود، نتایج به نظریه نفوذ فیک نزدیک می‌شود و در زمان‌های اولیه اختلاف قابل مشهودی بین مقادیر فشار مدل و آزمایشگاهی موجود است. اما همانطور که ترم تاخیر افزایش می‌یابد این اختلاف کمتر شده و در زمان تاخیر حدوداً ۴۰۰۰ ثانیه این اختلاف به حداقل مقدار خود می‌رسد.

توزیع غلظت گاز دی اکسید کربن در طول ستون مایع در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است غلظت گاز در فاز مایع تا حدود ۴۰۰۰ ثانیه به سرعت تغییر می‌کند و پس از آن تغییرات غلظت کاهش می‌یابد. دلیل این امر این است که قبل از ۴۰۰۰ ثانیه که همان ترم تاخیر محاسبه شده با مدل غیرفیک می‌باشد، سیستم هنوز به حالت پخش در بی‌نهایت نرسیده است در واقع هنوز غلظت گاز به انتهای محفظه نفوذ نرسیده است. در نتیجه گرادیان غلظت در محفظه نفوذ زیاد است و مقدار تغییرات غلظت بیشتر است. از ۴۰۰۰ ثانیه تا انتهای فرایند در همه بازه‌های زمانی با توجه به کاهش گرادیان غلظت، تغییرات غلظت کمتر شده است. بنابراین نفوذ گاز دی اکسید کربن در آبد نمکی را می‌توان شامل دو مرحله دانست. مراحل اولیه تا قبل از تعادل دو فاز که سرعت نفوذ بالاست و مراحل ثانویه بعد از تعادل دو فاز که سرعت نفوذ کمتر است.

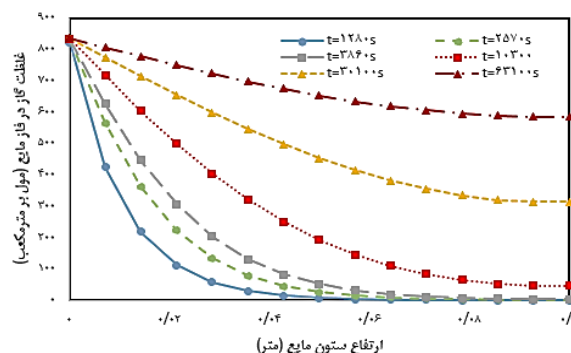
جدول ۴- پارامترهای انتقال جرم محاسبه شده در این تحقیق

روش حل	مدل سازی	ضریب نفوذ (مترمربع بر ثانیه)	ضریب انتقال جرم (متر بر ثانیه)	زمان تاخیر (ثانیه)
آذین و همکاران با حل تحلیلی [۱۶] در این تحقیق با حل عددی با روش تفاضل محدود	معادله فیک با فرضیات و حل شیخا	$2/86 \times 10^{-8}$	—	—
	معادله فیک با شرط مرزی تعادلی	$3/8 \times 10^{-8}$	—	—
	معادله فیک با شرط مرزی غیرتعادلی	$7/766 \times 10^{-8}$	$2/854 \times 10^{-5}$	—
	معادله غیرفیک	$8/770 \times 10^{-8}$	$6/5 \times 10^{-4}$	$4/02 \times 10^3$

در معادله فیک، اطلاعات پخش با سرعت بی نهایت به صورت آنی در همه قسمت‌ها نمایان می‌شود و سرعت پخش بی نهایت است، غلظت بلافاصله در همه جا در نقاط دور احساس می‌شود، در نتیجه در حالی که مدل تقریب خوبی برای مسائل حالت پایدار است، منجر به خطا در زمان کوتاه شده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق یک روش جدید برای تجزیه و تحلیل نتایج آزمایشگاهی روش کاهش فشار برای تخمین پارامترهای انتقال جرم ارائه شده است. این روش جدید بر مبنای معادله حاکم غیرفیک با شرط مرزی ناپیوستگی در سطح برای سیستم موردنظر می‌باشد. سپس نتایج این روش با معادله حاکم فیک مقایسه شد. برای مدل سازی با معادله حاکم نفوذ فیک، نتایج نشان می‌دهد که ضریب نفوذ با در نظر گرفتن شرط مرزی غیرتعادلی نسبت به شرط مرزی تعادلی بیش از دو برابر شده است و شرط مرزی غیر تعادلی با نتایج تجربی سازگارتر است. از طرفی دیگر برخلاف مدل فیک که در لحظات اولیه با داده‌های تجربی اختلاف زیادی دارد مدل غیرفیک با وجود ترم تنظیم کننده زمان تاخیر، رسیدن به تعادل را به تاخیر می‌اندازد و سازگاری بیشتری با نتایج تجربی دارد.



شکل ۱- توزیع غلظت گاز دی اکسید کربن در طول ستون مایع در زمان‌های گوناگون

جدول ۴ مقدار پارامترهای انتقال جرم در مدل‌های گوناگون بررسی شده را نشان می‌دهد. نتایج نشان دهنده این است که استفاده از حل تحلیلی برای محاسبه ضریب نفوذ به دلیل فرضیات ساده شونده‌ای که دارد از دقت کافی برخوردار نیست. از طرفی چون سیستم دی اکسید کربن - آبده نمکی زود به تعادل نمی‌رسد، معادله حاکم نفوذ فیک با شرط مرزی تعادلی خطای زیادی دارد. اما معادله حاکم فیک با شرط مرزی غیرتعادلی با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم در سطح مشترک دو فاز زمان رسیدن به تعادل را افزایش می‌دهد و سازگاری بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی داشته است. اما بیشترین مقدار ضریب انتقال جرم در معادله غیرفیک گزارش شده است و همان‌طور که از شکل مشخص است فشار محاسبه شده با این مدل بیشترین سازگاری با داده‌های آزمایشگاهی داشته است.

منابع

[1] Wen Y., Kantzas A., Wang G., "Estimation of Diffusion Coefficients in Bitumen Solvent Mixtures Using X-ray CAT Scanning and Low Field NMR". In Canadian International Petroleum Conference. Petroleum Society of Canada (2004)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

- [2] Tang L.Y., Liu, Y., Song Y.Ch., Shen Z.J., Zhou X.H., "Investigation of CO₂ Diffusion in Oil-Saturated Porous Media by Using X-Ray Computer-Assisted Tomography". *Advanced Materials Research*. **807**: 2498-2502 (2013)
- [3] Behzadfar E., Hatzikiriakos S.G., "Diffusivity of CO₂ in Bitumen: Pressure-Decay Measurements Coupled with Rheometry". *Energy & Fuels*. **28(2)**: 1304-1311 (2014)
- [4] Riazi M.R., "A New Method for Experimental Measurement of Diffusion Coefficients in Reservoir Fluids". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **14(3)**: 235-250 (1996)
- [5] Oushal F., Azizi Sh., Peyghambarzadeh S. M., Azizi Z., "Diffusion Coefficient of Ethylene in NMP Using Pressure Decay Method: Experimental and Modelling Study". *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. **41(9)**: 3085-3099 (2021)
- [6] Tharanivasan A.K., Yang C., Gu Y., "Comparison of Three Different Interface Mass Transfer Models Used in the Experimental Measurement of Solvent Diffusivity in Heavy Oil". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **44(3)**: 269-282 (2004)
- [7] Zhang Y., Hyndman C., Maini B., "Measurement of Gas Diffusivity in Heavy Oils". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **25(1)**: 37-47 (2000)
- [8] Upreti S.R. Mehrotra A.K., "Experimental Measurement of Gas Diffusivity in Bitumen: Results for Carbon Dioxide". *Industrial & engineering chemistry research*. **39(4)**: 1080-1087 (2000)
- [9] Upreti S.R. Mehrotra A.K., "Diffusivity of CO₂, CH₄, C₂H₆ and N₂ in Athabasca Bitumen". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **80(1)**: 116-125 (2002)
- [10] Tharanivasan A.K., Yang C., Gu Y., "Measurements of Molecular Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide, Methane, and Propane in Heavy Oil Under Reservoir Conditions". *Energy & fuels*. **20(6)**: 2509-2517 (2006)
- [11] Sheikha H., Mehrotra A.K., Pooladi-Darvish M., "An Inverse Solution Methodology for Estimating the Diffusion Coefficient of Gases in Athabasca Bitumen from Pressure-Decay Data". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **53(3)**: 189-202 (2006)
- [12] Sheikha H., Pooladi-Darvish M., Mehrotra A.K., "Development of Graphical Methods for Estimating the Diffusivity Coefficient of Gases in Bitumen from Pressure-Decay Data". *Energy & fuels*. **19(5)**: 2041-2049 (2005)
- [13] Etminan S.R., Maini B.B., Chen Z., "Determination of Mass Transfer Parameters in Solvent-Based Oil Recovery Techniques Using a Non-Equilibrium Boundary Condition at the Interface". *Fuel*. **120(3)**: 218-232 (2014)
- [14] Etminan S.R., Pooladi-Darvish M., Maini B.B., Chen Z., "Modeling the Interface Resistance in Low Soluble Gaseous Solvents-Heavy Oil Systems". *Fuel*. **105(3)**: 672-687 (2013)
- [15] Etminan S.S., Maini B.B., Chen Z.J., "Modeling the Diffusion Controlled Swelling and Determination of Molecular Diffusion Coefficient in Propane-Bitumen System Using a Front Tracking Moving Boundary Technique". *In SPE Heavy Oil Conference-Canada*. Society of Petroleum Engineers. (2014)

- [16] Azin R., Mahmoudy M., Jafari Raad S.M., Osfouri Sh., "Measurement and Modeling of CO₂ Diffusion Coefficient in Saline Aquifer at Reservoir Conditions". *Central European Journal of Engineering*. **3(4)**: 585-594 (2013)
- [17] Nategh M., Osfouri S., Azin R., "Prediction of CO₂ Mass Transfer Parameters to Light Oil in Presence of Surfactants and Silica Nanoparticles Synthesized in Cationic Reverse Micellar System". *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**: 44-52 (2017)
- [18] Raad S.M.J., Azin R., Osfouri S., "Measurement of CO₂ Diffusivity in Synthetic and Saline Aquifer Solutions at Reservoir Conditions: The Role of Ion Interactions". *Heat and Mass Transfer*, **51**: 1587-1595 (2015)
- [19] Li S., Li Z., Dong Q., "Diffusion Coefficients of Supercritical CO₂ in Oil-Saturated Cores Under Low Permeability Reservoir Conditions". *Journal of CO₂ Utilization*. **14**: 47-60 (2016)
- [20] Li S., Qiao Ch., Li Zh., Hui Y., "The Effect of Permeability on Supercritical CO₂ Diffusion Coefficient and Determination of Diffusive Tortuosity of Porous Media Under Reservoir Conditions". *Journal of CO₂ Utilization*. **28**: 1-14 (2018)
- [21] Li S., Qiao Ch., Chao Zh., Li Z. "Determination of Diffusion Coefficients of Supercritical CO₂ Under Tight Oil Reservoir Conditions with Pressure-Decay Method". *Journal of CO₂ Utilization*. **24**: 430-443 (2018)
- [22] Shi Z., Wen B., Hesse M.A., Tsotsis T.T., Jessen K. "Measurement and Modeling of CO₂ Mass Transfer in Brine at Reservoir Conditions". *Advances in Water Resources*. **113**: 100-111 (2018)
- [23] Gao H., Zhang B., Fan L., Zhang H., Chen G., Tontiwachwuthikul P., Liang Z., "Study on the Diffusivity of CO₂ in Oil-Saturated Porous Media Under High Pressure and Temperature". *Energy & Fuels*. (2019)
- [24] Azin R., Mahmoudy M., Jafari Raad S.M., Osfouri Sh., "Measurement and Modeling of CO₂ Diffusion Coefficient in Saline Aquifer at Reservoir Conditions". *Open Engineering*. **3(4)**: 585-594 (2013)
- [25] Fayazi A. Kantzas A., "Determining Diffusivity, Solubility, and Swelling in Gaseous Solvent-Heavy Oil Systems". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **58(23)**: 10031-10043 (2019)
- [26] Rezk M.G. Foroozesh J., "Phase Behavior and Fluid Interactions of a CO₂-Light Oil System at High Pressures and Temperatures". *Heliyon*. **5(7)**: e02057 (2019)
- [27] Ahmadi H., Jamialahmadi M., Soltani Soulgani B., Dinarvand N., Sharafi M. S., "Experimental Study and Modelling on Diffusion Coefficient of CO₂ in Water". *Fluid Phase Equilibria*. **523**: 112584 (2020)
- [28] Zhokh A., Strizhak P., "Crossover Between Fickian and Non-Fickian Diffusion in a System with Hierarchy". *Microporous and Mesoporous Materials*. **282(7)**: 22-28 (2019)
- [29] Hassanizadeh S.M., "On the Transient Non-Fickian Dispersion Theory". *Transport in Porous Media*. **23(1)**: 107-124 (1996)

- [30] Neogi P., "Anomalous Diffusion of Vapors Through Solid Polymers. Part II: Anomalous Sorption". *AIChE journal*. **29(5)**: 833-839 (1983)
- [31] Vrentas J., Vrentas C., Huang W., "Anticipation of Anomalous Effects in Differential Sorption Experiments". *Journal of applied polymer science*. **64(10)**: 2007-2013 (1997)
- [32] Compte A. Metzler R., "The Generalized Cattaneo Equation for the Description of Anomalous Transport Processes" *Journal of Physics A: Mathematical and General*. **30(21)**: 7277 (1997)
- [33] Suo Y. Shen S., "Analytical Solution for 2D Non-Fickian Transient Mass Transfer With Arbitrary Initial and Periodic Boundary Conditions". *Journal of Heat Transfer*. **135(8)**: 082001 (2013)
- [34] Cattaneo C., "Sur Une Forme De Lequation De La Chaleur Eliminant Le Paradoxe Dune Propagation Instantanee". *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*. **247(4)**: 431-433 (1958)
- [35] Maxwell J.C., "On the Dynamical Theory of Gases". *Philosophical transactions of the Royal Society of London*: 49-88 (1867)
- [36] Depireux N., Lebon G., "An Extended Thermodynamics Modeling of Non-Fickian Diffusion". *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. **96(1-2)**: 105-117 (2001)
- [37] Alizadehgiashi M., Shaw J.M., "Fickian and Non-Fickian Diffusion in Heavy Oil + Light Hydrocarbon Mixtures". *Energy & Fuels*. **29(4)**: 2177-2189 (2015)
- [38] Park I. Seo I.W., "Modeling Non-Fickian Pollutant Mixing in Open Channel Flows Using Two-Dimensional Particle Dispersion Model". *Advances in water resources*. **111(1)**: 105-120 (2018)
- [39] Hasan Sh., Joekar-Niasar V., Karadimitriou N. K., Sahimi M., "Saturation Dependence of Non-Fickian Transport in Porous Media". *Water Resources Research*. **55(2)**: 1153-1166 (2019)
- [40] Feng Z., Ran M., Liu Y., "An Efficient Difference Scheme for the Non-Fickian Time-Fractional Diffusion Equations with Variable Coefficient". *Applied Mathematics Letters*. **121(11)**: 107489 (2021)
- [41] Abarzhi I.I., "Wave Mechanism of Mass Transfer for Kinetics of Adsorption in Biporous Media" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **164(2-3)**: 105-113 (2000)
- [42] Civan F. Rasmussen M.L., "Improved Measurement of Gas Diffusivity for Miscible Gas Flooding Under Nonequilibrium Vs .Equilibrium Conditions". in *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers. (2002)
- [43] Azizi S., "Evaluation of Mass Transfer Resistance Across the Interface for CO₂-Propylene Carbonate System: Experimental and Mathematical Modeling". *Chemical Engineering Research and Design*. **149(8)**: 34-44 (2019)