

کاهش آلاینده های CO_x ، NO_x و SO_x در کوره های صنعتی

عطیه نداف¹

آدرس محل کار: مشهد- بزرگراه آسیایی- کیلومتر 3- مجتمع شهید باقری (منطقه چهار عملیات انتقال گاز)
naddaf.a@gmail.com

چکیده

هدف اصلی این تحقیق بهینه سازی عملکرد کوره های احتراقی به منظور کاهش میزان آلاینده های تولید شده در اثر انجام عملیات احتراق است. پارامترهایی که بهینه سازی براساس آنها انجام می شود عبارتند از: درصد هوای اضافی، دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و نوع سوخت. در واقع با در نظر گرفتن اثرات این سه عامل، بهینه سازی به گونه ای انجام می شود که میزان انتشار آلاینده ها به حداقل مقدار خود نزدیک و بهترین سوخت با توجه به پارامترهای فوق انتخاب شود. آلاینده های مورد نظر CO_x ، NO_x و SO_x می باشد و عملیات بهینه سازی بر روی سه نوع سوخت "گاز طبیعی، نفت کوره و گازوئیل" انجام شده است. برای انجام عملیات بهینه سازی لازم است تابع هدف که رابطه ای غیر خطی با دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و درصد هوای اضافی دارد، به دست آید. روابطی که بیانگر تاثیرات افزایش یا کاهش دمای هوا و درصد هوای اضافی بر میزان تولید سه ترکیب فوق هستند تابع هدف را تشکیل می دهند که این روابط با به کارگیری روشهای برازش اطلاعات تهیه شده اند. به این ترتیب تابع هدف بر اساس نیاز می تواند به هریک از صورتهای زیر نوشته شود:

1- کاهش CO_x ، 2- کاهش NO_x ، 3- کاهش SO_x ، 4- کاهش $CO_x + NO_x$ ، 5- کاهش $CO_x + NO_x + SO_x$

روابط به دست آمده توابعی غیر خطی از دما و درصد هوای اضافی هستند و مدل مسئله بهینه سازی با استفاده از روش تابع پناستی که یکی از روش های متداول بهینه سازی توابع غیر خطی است حل شده و شرایط بهینه برای به حداقل رساندن ترکیبات آلاینده به دست آمده است. کلیه مراحل فوق توسط یک برنامه کامپیوتری انجام می شود. این نرم افزار با زبان برنامه نویسی MATLAB نوشته شده و قابلیت های این برنامه عبارتند از:

- محاسبه ترکیبات حاصل از احتراق
- محاسبه دمای آدیاباتیک شعله
- رسم منحنی هایی که بیانگر تاثیر افزایش یا کاهش دمای هوای پیش گرم شده و درصد هوای اضافی بر دمای آدیاباتیک شعله و میزان تولید CO_x ، NO_x و SO_x هستند.
- محاسبه مقادیر بهینه دمای هوای پیش گرم شده و درصد هوای اضافی برای به حداقل رساندن ترکیب آلاینده های مورد نظر.
- هریک از این محاسبات برای سه نوع سوخت انجام می شود و در پایان با توجه به نتایج مربوط به هریک از سوخت ها می توان مناسب ترین نوع سوخت را به منظور تولید کمترین میزان آلاینده انتخاب کرد.

واژه های کلیدی: بهینه سازی - کوره های احتراقی - کاهش آلاینده های CO_x ، NO_x ، SO_x - هوای اضافی - دمای هوای خروجی از پیش گرمکن - نوع سوخت - دمای آدیاباتیک شعله.

1- کارشناس ارشد مهندسی شیمی - مهندسی فرآیند

1- مقدمه

بهینه سازی عملکرد کوره هابه منظور کاهش میزان تولید آلاینده های حاصل از احتراق، مستلزم انجام محاسبات مربوط به احتراق سوخت در کوره و انجام عملیات بهینه سازی است. با انجام محاسبات احتراق میزان تولید آلاینده های موجود در گازهای داغ حاصل از احتراق محاسبه و با استفاده از این نتایج، اطلاعات لازم برای انجام عملیات بهینه سازی به دست می آید. در ادامه مراحل هریک از این محاسبات بیان شده است.

2- محاسبات احتراق

1- محاسبه کلیه ترکیبات حاصل از احتراق

2- محاسبه دمای آدیاباتیک شعله

2-1- محاسبه ترکیبات تعادلی با استفاده از ثابت تعادل

شکل کلی یک واکنش تعادلی به صورت زیر است:



در رابطه فوق v ضریب استوکیومتری یک مربوط به واکنش دهنده ها یا محصولات می باشد. به طور کلی اگر سیستمی متشکل از C جزء S و ترکیب $S-C$ معادله مستقل (واکنش های تعادلی محصولات) داشته باشیم شکل ماتریسی واکنش های تعادلی محصولات با توجه به ضرایب استوکیومتری ترکیبات موجود (v_{ij}) به صورت زیر خواهد بود. [1]

	s_1	s_2	s_3	Λ	Λ	s_s
r_1	v_{11}	v_{12}	v_{13}	Λ	Λ	v_{1s}
r_2	v_{21}	v_{22}	v_{23}	Λ	Λ	v_{2s}
r_3	v_{31}	v_{32}	v_{33}	Λ	Λ	v_{3s}
	M	M	M			M
	M	M	M			M
r_p	v_{p1}	v_{p2}	v_{p3}			v_{ps}

ثابت تعادل هریک از واکنش های تعادلی رابطه زیر به دست می آید.

$$(K_p)_j = \prod_{i=1}^s (p_i)^{v_{ij}} \quad j=1, 2, \dots, r_p \quad (2)$$

p_i فشار جزئی هر یک از ترکیبات تعادلی می باشد. اگر P فشار کل، T دمای محصولات و n_T تعداد کل مول های محصولات باشد، طبق قانون دالتون (با فرض ایده آل بودن گازها) خواهیم داشت:

$$n_T = \sum_{i=1}^s n_i \quad (3)$$

$$P = \sum_{i=1}^s p_i \quad (4)$$

$$p_i = n_i \frac{P}{n_T} = [I] \frac{RT}{P} \quad (5)$$

در معادله فوق [I] غلظت جزء i ام در تعادل است. بنابراین این معادله فوق را می توان به شکل زیر نوشت.

$$(K_p)_j = \left(\frac{P}{n_T} \right)^{\sum_{i=1}^s v_{ij}} \cdot \prod_{i=1}^s (n_i)^{v_{ij}} = \left(\frac{RT}{P} \right)^{\sum_{i=1}^s v_{ij}} \cdot \prod_{i=1}^s [I]^{v_{ij}} \quad (6)$$

$$(K_n)_j = \prod_{i=1}^s (n_i)^{v_{ij}} \quad (7)$$

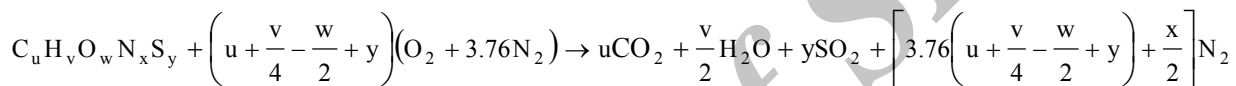
$$(K_c)_j = \prod_{i=1}^s [I]^{v_{ij}} \quad (8)$$

$$(K_n)_j = (K_p)_j \cdot \left(\frac{n_{TC}}{P_0} \right)^{v_{ij}} \quad (9)$$

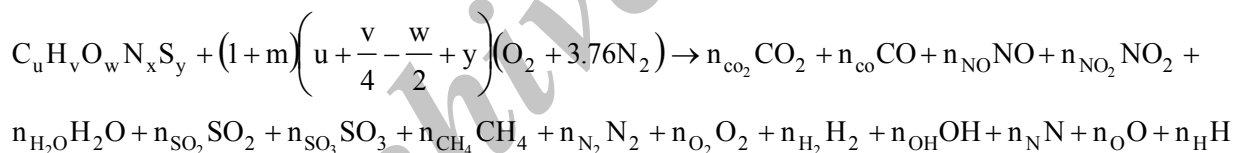
ثابت تعادل (K_p) در دماهای متفاوت در جداول ترمودینامیکی موجود است. برای به دست آوردن ترکیب محصولات حاصل از احتراق باشد، محاسبه دمای آدیاباتیک شعله ضروری است. زیرا دمای محصولات احتراق همان دمای آدیاباتیک شعله است K_p در دمای آدیاباتیک شعله محاسبه می گردد.

انتخاب سیستم شیمیایی

عناصر قابل اشتعال در سوخت های هیدروکربنی اساساً از کربن و هیدروژن تشکیل شده اند. از این رو در محاسبات احتراق عموماً روابط بین کربن، هیدروژن، اکسیژن و محصولات احتراق مطرح می شود. به طور کلی می توان موازنه استوکیومتری احتراق کامل یک سیستم سوختی به صورت C-H-O-N-S را به شکل زیر در نظر گرفت. [1]



تکمیل کلیه واکنش های شیمیایی در مدت معین مستلزم افزایش یکی از مواد ترکیب شونده است. در عمل احتراق هیچگاه سوخت رانمی توان به عنوان ترکیب شونده اضافی به کار برد. لذا اکسیژن یا هوا بیش از مقدار لازم (از نظر معادله شیمیایی) وارد محفظه احتراق می گردد. در حالت کلی احتراق سوختی با ترکیب کلی $C_u H_v O_w N_x S_y$ با m درصد هوای اضافی نسبت به حالت استوکیومتری که می توان به صورت زیر نوشت:



در چنین حالتی محصولات احتراق در تعادل شیمیایی و گرمایی باید دیگر قرار دارند و باید با استفاده از روابط تعادلی بین محصولات احتراق مقدار آنها را محاسبه نمود. برای محاسبه ترکیبات تعادلی حاصل از احتراق باید تعداد اجزاء موجود در سوخت (C) و تعداد ترکیبات موجود در گازهای حاصل از احتراق (S) معین شود. زیرا تعداد واکنش های تعادلی مستقل موجود برابر $S - C$ می باشد. از این روبرای سیستم فوق تعداد 10 معادله تعادلی ضروری به نظرمی رسد. در ادامه واکنش های تعادلی محصولات ارائه شده است.

$$\begin{aligned} 1) CO_2 &\Leftrightarrow CO + \frac{1}{2} O_2 & K_{p1} &= \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}} & K_{n1} &= \frac{n_{CO} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{n_{CO_2}} & \sum_{i=1}^3 v_{i1} &= \frac{1}{2} \\ 2) H_2O &\Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2 & K_{p2} &= \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} & K_{n2} &= \frac{n_{H_2} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{n_{H_2O}} & \sum_{i=1}^3 v_{i2} &= \frac{1}{2} \\ 3) H_2O &\Leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH & K_{p3} &= \frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{OH}}{p_{H_2O}} & K_{n3} &= \frac{n_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{OH}}{n_{H_2O}} & \sum_{i=1}^3 v_{i3} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{llll}
 4) \frac{1}{2} \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{H} & K_{P4} = \frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} & K_{n4} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} & \sum_{i=1}^4 v_{i4} = \frac{1}{2} \\
 5) \frac{1}{2} \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{O} & K_{P5} = \frac{p_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} & K_{n5} = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} & \sum_{i=1}^2 v_{i5} = \frac{1}{2} \\
 4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} & K_{P6} = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{CO}_2}} & K_{n6} = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{H}_2}^4 \cdot n_{\text{CO}_2}} & \sum_{i=1}^4 v_{i6} = -2 \\
 6) & & & \\
 7) \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{NO} & K_{P7} = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} & K_{n7} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} & \sum_{i=1}^3 v_{i7} = 0 \\
 8) \frac{1}{2} \text{N}_2 \Leftrightarrow \text{N} & K_{P8} = \frac{p_{\text{N}}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} & K_{n8} = \frac{n_{\text{N}}}{n_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} & \sum_{i=1}^2 v_{i8} = \frac{1}{2} \\
 9) \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{NO}_2 & K_{P9} = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{O}_2}} & K_{n9} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{\text{O}_2}} & \sum_{i=1}^3 v_{i9} = -\frac{1}{2} \\
 10) \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_3 & K_{P10} = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{SO}_2}} & K_{n10} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{\text{SO}_2}} & \sum_{i=1}^3 v_{i10} = -\frac{1}{2}
 \end{array}$$

شکل ماتریسی این واکنش های تعادلی به صورت زیر می باشد.

	CO ₂	CO	NO	NO ₂	H ₂ O	SO ₂	SO ₃	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂	OH	N	O	H	Σv _{ij}
r ₁	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	1/2	0	0	0	0	0	1/2
r ₂	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1/2	1	0	0	0	0	1/2
r ₃	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1/2	0	0	0	1	1/2
r ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1/2	0	0	0	1	1/2
r ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1/2	-1/2	1/2	0	1	0	1/2
r ₆	-1	0	0	0	2	0	0	1	0	0	-4	0	0	0	0	-2
r ₇	0	0	0	0	0	0	0	0	-1/2	0	0	0	1	0	0	1/2
r ₈	0	0	1	0	0	0	0	0	-1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0
r ₉	0	0	0	1	0	0	0	0	-1/2	1/2	0	0	0	0	0	1
r ₁₀	0	0	0	0	0	-1	1	0	0	-1/2	0	0	0	0	0	-1/2

تعداد ترکیبات حاصل از احتراق طبق معادله اصلی برابر 15 می باشد و تعداد 10 معادله تعادلی به دست آمده است، لذا 5 معادله دیگر برای به دست آوردن کل ترکیبات لازم است که این معادلات از برقراری موازنه اتم گرم هریک از عناصر سیستم (C-H-O-N-S) به دست می آید. ماتریسی که با استفاده از آن می توان معادلات مربوط به موازنه جرم را به دست آورد به صورت زیر می باشد.

	C	H	O	N	S	CO ₂	CO	NO	NO ₂	H ₂ O	SO ₂	SO ₃	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂	OH
C	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
H	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	4	0	0	2	1
O	0	0	1	0	0	2	1	1	2	1	2	3	0	0	2	0	1
N	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	2	0	0	0
S	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0

با توجه به ماتریس فوق موازنه جرمی برای عناصر S, N, O, H, C به صورت زیر خواهد بود.

$$N_C = n_C + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4}$$

$$N_H = n_H + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + n_{OH}$$

$$N_O = n_O + 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{NO} + 2n_{NO_2} + n_{H_2O} + 2n_{SO_2} + 3n_{SO_3} + n_{O_2} + n_{OH}$$

$$N_N = n_N + n_{NO} + n_{NO_2} + n_{N_2}$$

$$N_S = n_S + n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

از جمع بندی معادلات حاصل از روابط مربوط به واکنش های تعادلی محصولات احتراق و موازنه اتم گرم عناصر تشکیل دهنده سوخت دستگاه معادلات زیر به دست می آید.

$$1) n_{CO_2} = K_{n1}^{-1} \cdot n_{CO} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$2) n_{H_2O} = K_{n2}^{-1} \cdot n_{H_2} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$3) n_{OH} = K_{n3} \cdot n_{H_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot n_{H_2O}^{\frac{1}{2}}$$

$$4) n_{H_2} = K_{n4}^{-2} \cdot n_H^2$$

$$5) n_{O_2} = K_{n5}^{-2} \cdot n_O^2$$

$$6) n_{CH_4} = K_{n6} \cdot n_{H_2}^4 \cdot n_{CO_2} \cdot n_{H_2O}^{-2}$$

$$7) n_N = K_{n7} \cdot n_{N_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$8) n_{NO} = K_{n8} \cdot n_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$9) n_{NO_2} = K_{n9} \cdot n_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot n_{O_2}$$

$$10) n_{SO_2} = K_{n10} \cdot n_{SO_3} \cdot n_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$11) u = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4}$$

$$12) v = 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + n_{OH}$$

$$13) w + 2 \left(1 + \frac{m}{100} \right) \left(u + \frac{v}{4} - \frac{w}{2} + y \right) = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{NO} + 2n_{NO_2} + n_{H_2O} + 2n_{SO_2} + 3n_{SO_3} + 2n_{O_2} + n_{OH} + n_O$$

$$14) x + 2 \times 3.76 \times \left(1 + \frac{m}{100} \right) \left(u + \frac{v}{4} - \frac{w}{2} + y \right) = n_{NO} + n_{NO_2} + 2n_{N_2} + n_N$$

$$15) y = n_{SO_2} + n_{SO_3}$$

معادلات فوق تشکیل یک دستگاه معادلات غیر خطی¹ می دهند که با حل همزمان این دسته معادلات مقادیر گازهای حاصل از احتراق به دست می آید. برای حل این دستگاه می توان از روش نیوتن-رفسون استفاده کرد.

2-2- محاسبه دمای آدیاباتیک شعله

اگر فرایند احتراق سوخت و هوا آدیاباتیک فرض شود، به عبارت دیگر تمام حرارت احتراق به محصولات واکنش منتقل گردد،

دمای محصولات احتراق را دمای تئوری شعله می نامند. [2]

چون کل تغییرات آنتالپی مستقل از مسیر فرآیند بوده و فقط به شرایط ابتدایی و انتهایی بستگی دارد، حرارت احتراق را می توان به صورت زیر تعیین نمود.

$$\Delta H_c = \Delta H_p - \Delta H_R \quad (10)$$

در عبارت فوق ΔH_c نشان دهنده حرارت احتراق و ΔH_R و ΔH_p به ترتیب تغییرات آنتالپی مواد واکنش کننده و محصولات نسبت به یک دمای مرجع می باشد. ΔH_c حرارت احتراق در دمای مرجع است و دمای مرجع معمولاً $60^\circ F$ اختیار می شود.

$$\Delta H_c = -m_f \cdot NHV \quad (11)$$

در این رابطه m_f جرم و NHV ارزش حرارتی خالص مخلوط سوخت در 1 atm و $60^\circ F$ می باشد. واکنش دهنده ها از سوخت مصرفی و هوای ورودی تشکیل شده اند. بنابراین:

$$\Delta H_R = \Delta H_{air} + \Delta H_f \quad (12)$$

$$\Delta H_R = \sum_i \left(n_{f,i} \int_{T_{f,i}}^{60} c_{p,i} dT \right) + n_{air} c_{p,air} (60 - T_{air}) \quad (13)$$

ΔH_f تغییرات آنتالپی سوخت و $n_{f,i}$ و $T_{f,i}$ به ترتیب تعداد مول ها و دمای واکنش دهنده ها است. ΔH_p نیز از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\Delta H_p = \sum_j \left(n_{p,j} \int_{60}^{T_{af}} c_{p,j} dT \right) \quad (14)$$

$n_{p,j}$ تعداد مول های محصولات و T_{af} دمای محصولات احتراق یا دمای شعله است. انتگرال های فوق را می توان با به کار بردن تعریف CP_m و یا با استفاده از مقادیر CP مربوط به هریک از اجزاء محاسبه نمود. در محاسبات کامپیوتری روش اخیر مناسب تر است. برای مثال ΔH_p را می توان با رابطه زیر تعیین نمود.

$$\Delta H_p = A(T_{af} - 60) + \frac{B}{2}(T_{af}^2 - 60^2) + \frac{C}{3}(T_{af}^3 - 60^3) + \frac{D}{4}(T_{af}^4) \quad (15)$$

$$A = \sum_j n_{p,j} a_j \quad (16)$$

تعاریف مشابهی برای B ، C و D نیز می توان نوشت. ضریب A_j و ضرایب مشابه آن از منابع موجود در این زمینه قابل استخراج است. چون گرمای ویژه محصولات احتراق به دمای شعله وابسته است، تعیین دمای شعله به روش حدس و خطا صورت می گیرد. بدین ترتیب که در ابتدا یک دما حدس زده شده و گرمای ویژه محصولات در این دما محاسبه می گردد. سپس رابطه 10 را به شکل زیر بازنویسی کرده و برای حل از روش نیوتن³ استفاده می شود.

$$\Delta H = \Delta H_c - \Delta H_p + \Delta H_R \quad (17)$$

اگر (T_{af}^*) دمای حدس زده شده باشد دمای جدید T_{af} با رابطه زیر مشخص می شود.

$$T_{af} = T_{af}^* - \frac{\Delta H(T_{af}^*)}{\Delta H'(T_{af}^*)} \quad (18)$$

برای این که حل معادله همگرا شود، باید شرط زیر برقرار شود. (ε خطای مورد قبول)

$$\left| \frac{T_{af} - T_{af}^*}{T_{af}^*} \right| < \varepsilon \quad (19)$$

- به طور خلاصه مراحل به دست آوردن دمای آدیباتیک شعله و تعداد مول های گازی حاصل از احتراق به صورت زیر است.
- 1- از آنجا که دمای محصولات احتراق همان دمای آدیباتیک شعله است. لذا در ابتدا حدس اولیه ای برای دمای آدیباتیک شعله در نظر گرفته می شود.
 - 2- با معلوم بودن دمای آدیباتیک شعله مقدار K_p برای هریک از واکنش های تعادلی که به صورت تابعی از دما می باشد، محاسبه می گردد.
 - 3- با معلوم بودن فشار احتراق و حدس اولیه برای تعداد کل مول های گازی حاصل از احتراق، مقدار K_n برای هریک از واکنش ها قابل محاسبه است. مناسب ترین حدس اولیه برای تعداد کل مول های حاصل از احتراق حالت استوکیومتری است.
 - 4- با برقراری موازنه اتم گرم هریک از عناصر سیستم و معادلات تعادلی، دستگاه معادلات غیر خطی به دست می آید که از حل همزمان این معادلات تعداد مول های محصولات در دمای حدس زده شده به دست می آید. در صورتیکه مجموع مولهای به دست آمده در این قسمت (n_T) با حدس اولیه برابر بود، دمای آدیباتیک شعله را با توجه به مقدار جدید n_T به دست می آوریم و با حدس اولیه دما مورد مقایسه قرار می دهیم. در غیر این صورت مقدار K_{nj} را مجدداً با مقدار جدید n_T محاسبه کرده و تا زمانی که این دو مقدار با یکدیگر برابر شوند این محاسبه ادامه پیدا می کند.

تاثیر دمای هوا و هوای اضافی بر تولید محصولات

برای بهینه کردن عملیات احتراق و کاهش تولید گازهای آلاینده در گازهای حاصل از احتراق می توان از دو پارامتر دمای هوا و میزان هوای اضافی استفاده کرده و با تغییر این دو پارامتر و بررسی نتایج حاصل از این تغییرات به بهترین شرایط احتراقی برای کاهش تولید آلاینده ها دست یافت. در قسمت قبل ترکیب گازهای حاصل از احتراق با حل همزمان دستگاه معادلات غیرخطی و با استفاده از روابط مربوط به محاسبه دمای شعله به دست آمد. در این روابط دو پارامتر دمای هوا (رابطه شماره 13) و میزان هوای اضافی (روابط شماره 13 و 14 در دستگاه معادلات غیر خطی) به چشم می خورد. هنگام حل این معادلات می توان دمای هوا و درصد هوای اضافی را به دفعات تغییر داد و نتایج حاصل از این تغییرات را مشاهده کرد. پس از انجام محاسبات فوق منحنی هایی که نشان دهنده اثرات تغییرات دما و هوای اضافی بر میزان تولید آلاینده ها است رسم می شود. به کمک این منحنی ها می توان تابع هدف را به منظور انجام عملیات بهینه سازی تشکیل داد.

3- محاسبات مربوط به تشکیل تابع هدف و عملیات بهینه سازی

در مسائل بهینه سازی فرمولاسیون مهمترین قسمت می باشد. برای فرمولاسیون احتیاج به مشخص کردن عناصر اصلی و سازماندهی آنها به شکل یک تابع ریاضی می باشد که رابطه مورد نظر تابع هدف نام دارد. با انجام محاسبات احتراق و اعمال تاثیرات ناشی از تغییر دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و در صد هوای اضافی بر میزان تولید آلاینده های مورد نظر، روابطی که نشان دهنده این تغییرات است به دست می آید. این روابط تابعی از دمای هوا و درصد هوای اضافی بوده و اطلاعات لازم برای تشکیل تابع هدف می باشند.

3-1- تشکیل تابع هدف

متغیرهای پیوسته مورد نظر برای تشکیل تابع هدف دمای هوا و درصد هوای اضافی و متغیر گسسته نوع سوخت است و شکل کلی تابع هدف به صورت زیر است.

Objective Function = F (T_{air}, Excess air, Fuel Type)

مقدار عددی تابع هدف را می توان نرخ تولید هریک از آلاینده های مورد نظر و با جمع نرخ تولید کل آلاینده ها (CO_x, NO_x, SO_x) در نظر گرفت. لذا 5 گزینه برای تشکیل تابع هدف وجود دارد:

- 1- تابعی با هدف به حداقل رساندن مقدار CO_x.
- 2- تابعی با هدف به حداقل رساندن مقدار NO_x.
- 3- تابعی با هدف به حداقل رساندن مقدار SO_x.
- 4- تابعی با هدف به حداقل رساندن مجموع NO_x و CO_x.
- 5- تابعی با هدف به حداقل رساندن مجموع NO_x, CO_x و SO_x.

3-1-1- تشکیل مدل تابع هدف

اگر رابطه تابع هدف را به صورت یک چندجمله ای غیر خطی از دما و درصد هوای اضافی فرض کنیم این رابطه به شکل زیر خواهد بود.

$$\text{Objective Function} = \beta + \sum_{i=1}^n a_i T^i + \sum_{j=1}^m b_j E^j$$

در رابطه فوق T نماد دمای هوا و E نماد درصد هوای اضافی است. برای به دست آوردن این رابطه لازم است عملیات برازش روی متغیرهای دما و هوای اضافی انجام شود که نتیجه حاصل از انجام عملیات برازش به دست آوردن ضرایب و درجه چند جمله ای فوق می باشد. لذا باید با استفاده از نتایج قسمت قبل (نتایج مربوط به تغییرات میزان تولید آلاینده هادر اثر تغییرات دما و هوای اضافی) این رابطه را به دست آورد و برای تشکیل 5 نوع تابع هدف، 5 بار عملیات برازش را انجام داد. با توجه به شکل داده های قست قبل تابع هدف را یک تابع درجه 3 از دما و هوای اضافی فرض می کنیم.

$$\text{Objective Function} = \alpha + a_3 T^3 + a_2 T^2 + a_1 T + b_3 E^3 + b_2 E^2 + b_1 E$$

برای انجام عمل برازش لازم است که رابطه فوق به یک رابطه خطی از T و E تبدیل شود. لذا با اعمال تغییرات زیر این رابطه خطی به دست می آید. [7 و 8]

$$x_1 = 1 ; x_2 = T^1 ; x_3 = T^2 ; x_4 = T^3 ; x_5 = E^1 ; x_6 = E^2 ; x_7 = E^3$$

$$\beta_1 = \alpha ; \beta_2 = a_1 ; \beta_3 = a_2 ; \beta_4 = a_3 ; \beta_5 = b_1 ; \beta_6 = b_2 ; \beta_7 = b_3$$

از آنجا که مقدار تابع هدف فوق نرخ تولید آلاینده ها در دما و درصد هوای اضافی مشخص می باشد لذا این مقدار را برای انجام محاسبات با Y نشان می دهیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$Y = X\beta + \xi \quad \xi = \text{random error}$$

شکل ماتریسی معادله فوق به صورت زیر خواهد بود.

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ M \\ \vdots \\ M \\ Y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & K & K & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & K & K & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M & M & & & & M \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M & M & & & & M \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & K & K & x_{np} \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ M \\ \vdots \\ M \\ \beta_n \end{bmatrix}$$

در معادله فوق مجهول ماتریس β می باشد که پس از انجام عملیات برازش با استفاده از رابطه زیر به دست می آید.
 $\beta = (X^T X)^{-1} X^T Y$
 این توابع با استفاده از عملیات برازش غیرخطی توابع چند متغیره¹ به دست می آیند.

3-2- تشکیل مدل مسئله بهینه سازی

برای تشکیل مدل مسئله بهینه سازی لازم است معادلات محدودیت مشخص شود تا تابع هدف به همراه محدودیت های مورد نظر مدل مسئله را تشکیل دهند. شکل عمومی مدل مسئله عبارتست از:

Objective Function = $f(T, E)$;

Subject to: $h_i(T, E) = b_i, \quad i=1, \dots, m$ (مجموعه معادلات موجود)

$g_j(T, E) \leq c_j, \quad j=1, \dots, n$ (مجموعه نامعادلات موجود)

محدودیت های مورد نظر عبارتند از دو حد بالایی و پایینی برای دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و درصد هوای اضافی. با در نظر گرفتن این محدودیتها مدل مسئله به صورت زیر خواهد بود.

Minimize $F(T, E)$

Subject to:

$$300 \leq T_{air} \text{ (}^\circ\text{K)}$$

$$0 \leq \text{Excess air \%} \leq 100$$

برای انجام عملیات بهینه سازی از روش تابع پنالتی استفاده شده است که در ابتدا باید تابع پنالتی تهیه شود. با استفاده از روش Augmented Lagrang Function تابع پنالتی را تشکیل می دهیم که در این مدل w ضرایب لاگرانژ و r پارامتر پنالتی است. [7]

Minimize .:

$$\text{Penalty function} = P(T, E, r, w) = f(T, E) + \left(\sum_{i=1}^m w_i h_i(T, E) + \frac{r}{2} \sum_{j=1}^n h_j^2 \right)$$

معادلات محدودیت که از نوع نامساوی هستند توسط متغیرهای کمکی² به تساوی تبدیل می شوند.

$$h_1 : T - 300 - s_1 = 0$$

$$h_2 : E - 100 + s_2 = 0$$

$$h_3 : E - s_3 = 0$$

به این ترتیب مدل مسئله برای هر یک از توابع هدف و برای هر سه نوع سوخت تهیه شده و عملیات بهینه سازی با استفاده از روش تابع پنالتی انجام می شود.

3-3- روش حل تابع پنالتی

1- Nonlinear Multiple Regression Method
2- Slack Variables

مراحل حل یک مسئله با روش پنالتی به صورت زیر می باشد.

الف -

1- حدس مقدار اولیه برای متغیر مورد نظر (X^0)

2- حدس مقدار اولیه برای پارامتر پنالتی (r^0)

ب- تشکیل تابع پنالتی

$$P(x,r)=f(x) + \Omega[r, g(x), h(x)]$$

پ- محاسبه x^{k+1} به طوری که $P(x^{k+1}, r^k)$ حداقل باشد.

ت- مقایسه تفاضل $P(x^{k+1}, r^k)$ و $P(x^k, r^{k-1})$ با یک مقدار معین (ε) به عنوان تولرانس مجاز.

اگر مقدار $|P(x^k, r^{k-1}) - P(x^{k+1}, r^k)|$ کمتر یا مساوی ε باشد محاسبات به پایان می رسد و در غیر این صورت محاسبات ادامه می یابد.

ث- با جانشین کردن متغیرهای جدید مطابق زیرالگوریتم مجدداً از مرحله ب آغاز می شود.

$$r^{k+1}=r^k+\Delta r^k$$

$$r^{k+1}=n r^k$$

مقدار n با توجه به نتایج به دست آمده می تواند سیر نزولی یا صعودی داشته باشد. [7]
برای انجام کلیه مراحل فوق الگوریتمی تهیه شده که بر اساس این آن یک برنامه کامپیوتری نوشته شده است. در ادامه با اجرای این برنامه برای سوخت مورد نظر (نفت کوره) نتایج حاصل از آن ارائه شده است. سوخت های دیگر نیز مورد بررسی قرار گرفته و تنها نتایج به دست آمده در پایان این نوشتار ارائه شده است.

3-4- اجرای برنامه کامپیوتری برای نمونه مورد نظر و نتایج آن

با انتخاب نفت کوره به عنوان نمونه مورد نظر و اجرای برنامه کامپیوتری که از الگوریتم فوق پیروی می کند، نتایج حاصل از انجام عملیات بهینه سازی برای نفت کوره ارائه شده است. همان طور که در نمودار گردش عملیات برنامه نشان داده شده است، اولین گام در اجرای برنامه، انتخاب نوع سوخت و ورود اطلاعات مربوط به هریک از سوخت ها می باشد. مشخصات سوخت های مورد بررسی عبارتند از:

جدول 1- ترکیب درصد گاز طبیعی (mol%)

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$nC_{5,r}-C_5, C_5^+$	CO_2	N_2	Heating Value(Kcal/m ³)
86/14	9/34	3/25	0/25	0/55	0/47	0	10000

جدول 2- ترکیب درصد گازوئیل (mol%)

C	H	N	S	O	H/C	Heating Value(Kj/Kg)
83/61	15/39	-	1	-	0/184	100733/65

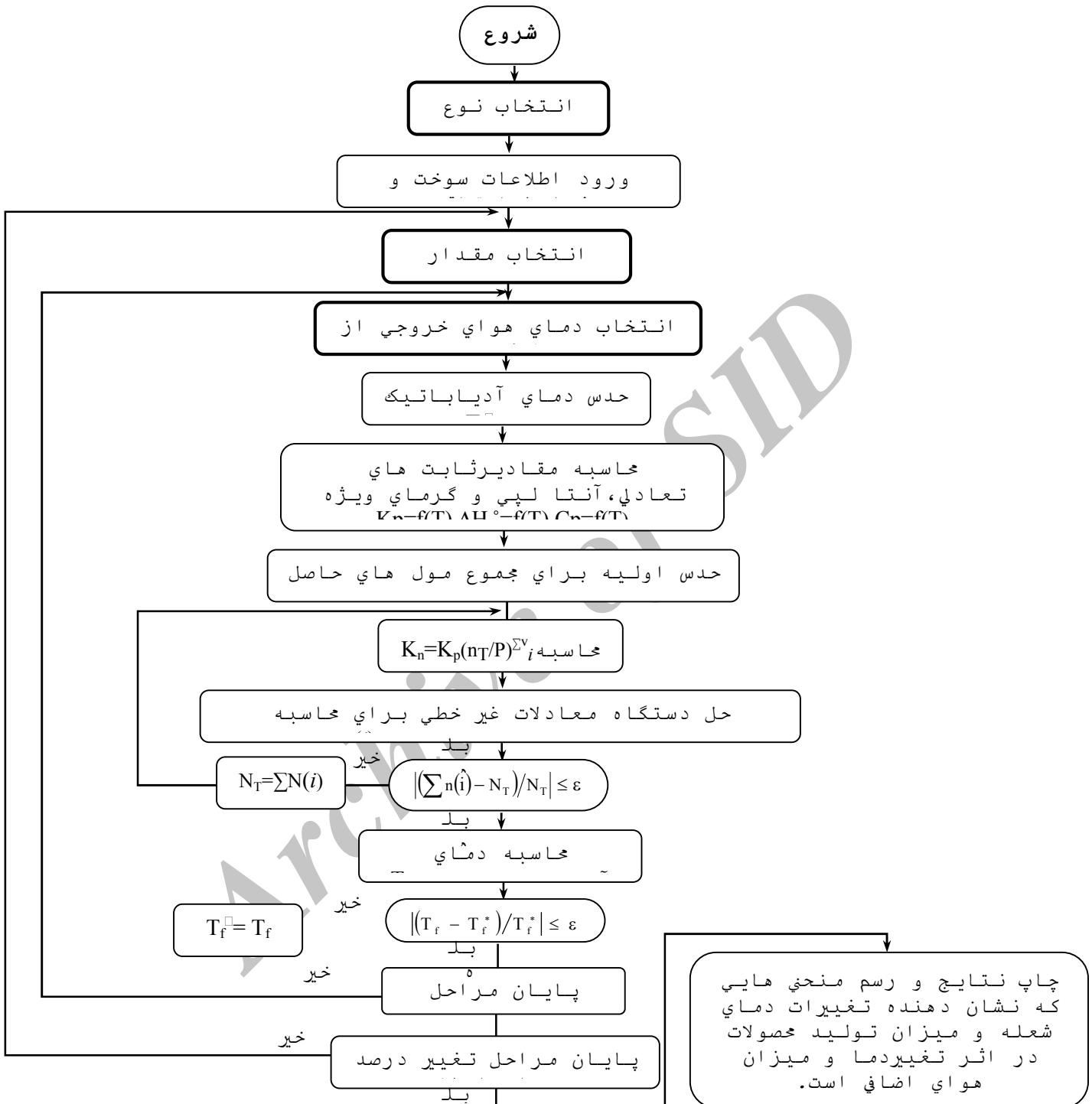
جدول 3- ترکیب درصد نفت کوره (wt%)

C	H	N	S	O	H/C	Heating Value(Kj/Kg)
86/89	10/86	-	2/25	-	0/125	39690

جدول 4- انتخاب مینا

نوع سوخت	گاز طبیعی	گازوئیل	نفت کوره

مبنا	1 mole/hr	100Kg/hr	100Kg/hr
------	-----------	----------	----------



انتخاب نوع آلاینده مورد نظر جهت انجام عملیات بهینه سازی و به حداقل رساندن مقدار آلاینده ها

1 CO 2 NO 3 SO 4 CO, NO 5 CO, NO, SO

تشکیل تابع هدف با انجام عملیات برازش غیر خطی روی نتایج

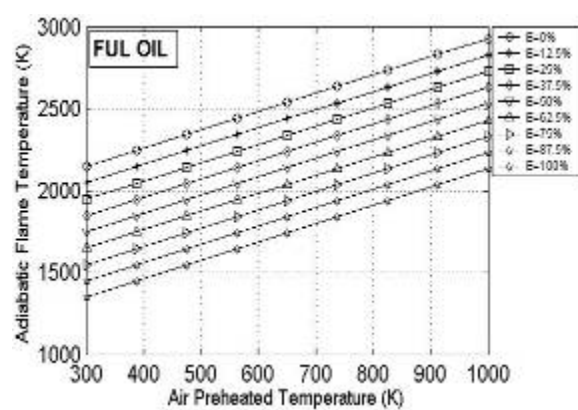
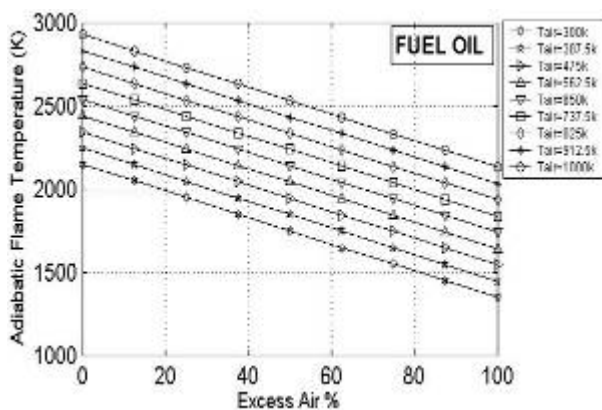
انجام عملیات بهینه سازی روی تابع هدف با

چاپ مقادیر بهینه دمای هوا و درصد هوای اضافی و مقدار تابع هدف که

پایان

3-5- نتایج مربوط به محاسبه ترکیبات حاصل از احتراق

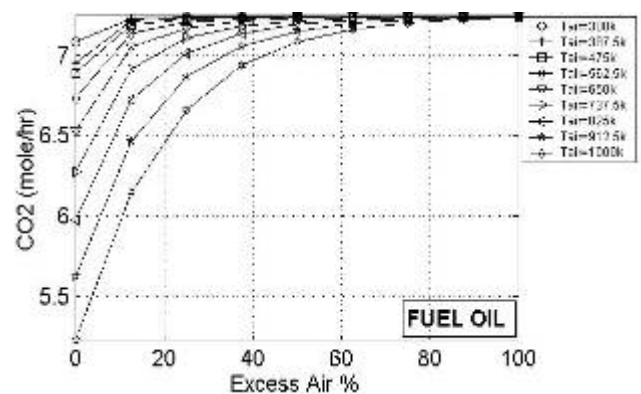
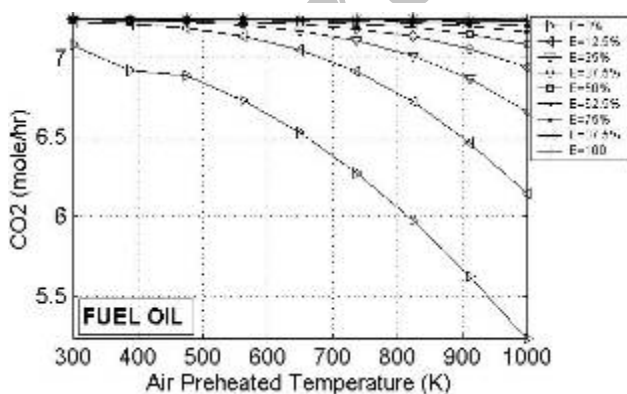
پس از انجام محاسبات مربوط به دمای آدیباتیک شعله و تعداد مول های حاصل از احتراق تاثیرات ناشی از تغییر دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و درصد هوای اضافی به صورت نمودارهایی برای هر سه نوع سوخت نمایش داده می شوند. در ادامه این نمودارها برای نشان دادن تغییرات CO_x , NO_x و SO_x برای نفت کوره ارائه شده است.



شکل 2- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر دمای آدیباتیک

شکل 1- اثر افزایش دمای هوا بر دمای آدیباتیک شعله

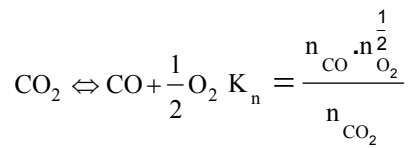
شکل 1 و 2 اثر افزایش دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و هوای اضافی را بر دمای آدیباتیک شعله در سوخت نفت کوره نشان می دهند. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای هوا، دمای آدیباتیک شعله افزایش و با افزایش هوای اضافی دمای آدیباتیک شعله کاهش می یابد.



شکل 4- اثر افزایش دمای هوا بر تولید CO_2

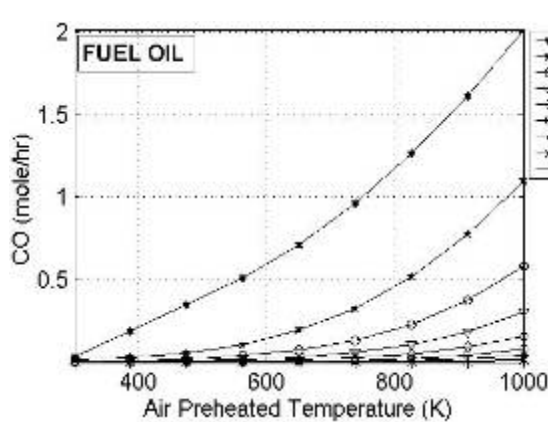
شکل 3- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید CO_2

شکل 3 و 4 اثر افزایش دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و درصد هوای اضافی را بر میزان تولید CO_2 نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای هوا میزان تولید CO_2 کاهش یافته و با افزایش درصد هوای اضافی میزان تولید CO_2 افزایش می یابد که این مطلب با توجه به واکنش تعادلی زیر قابل توجیه است.

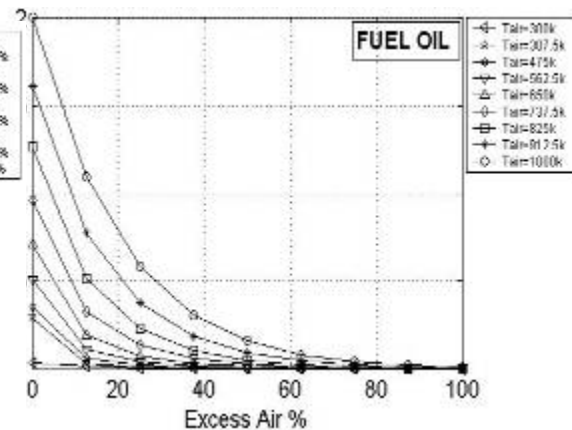


Archive of SID

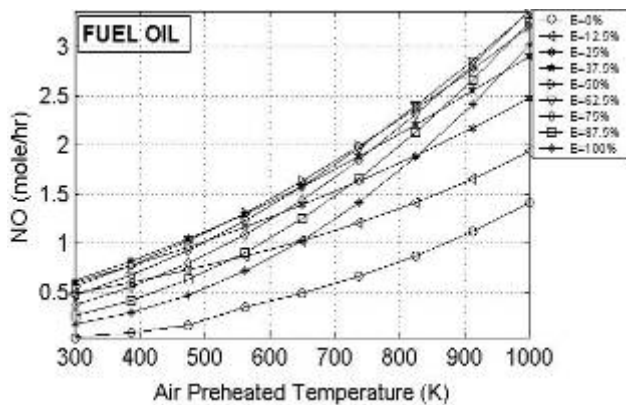
با افزایش دمای هوای ورودی دمای آدیباتیک شعله افزایش می یابد. لذا ثابت تعادل واکنش افزایش یافته که نتیجه آن جابجایی واکنش به سمت راست و کاهش میزان تولید CO_2 و افزایش میزان تولید CO خواهد بود. با افزایش درصد هوای اضافی دمای آدیباتیک شعله و ثابت تعادل کاهش می یابد که نتیجه آن افزایش میزان تولید CO_2 و کاهش میزان تولید CO خواهد بود.



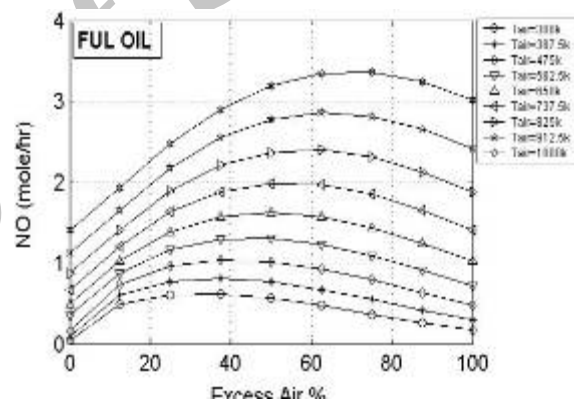
شکل 5- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید CO



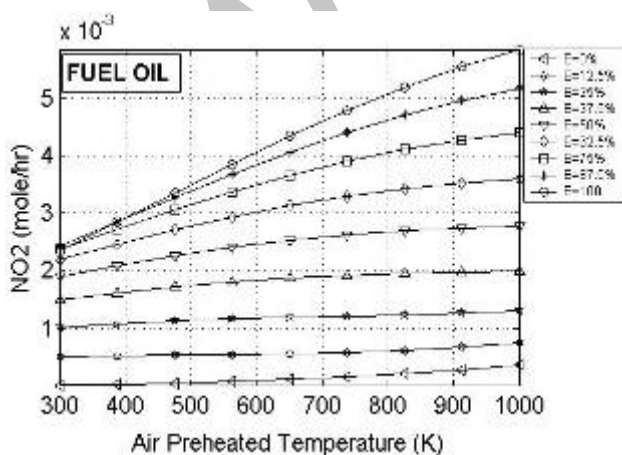
شکل 6- اثر افزایش دمای هوا بر تولید CO



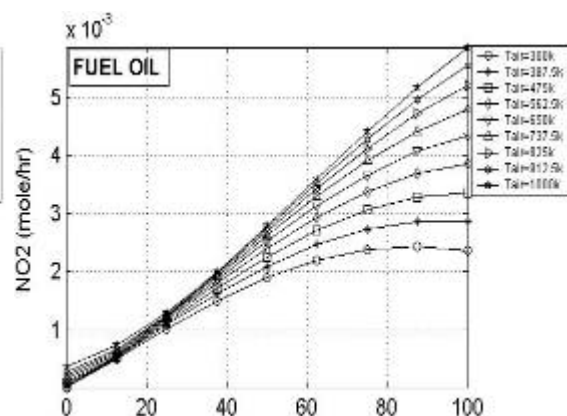
شکل 7- اثر افزایش دمای هوا بر تولید NO



شکل 8- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید NO

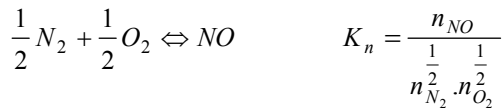


شکل 9- اثر افزایش دمای هوا بر تولید NO₂



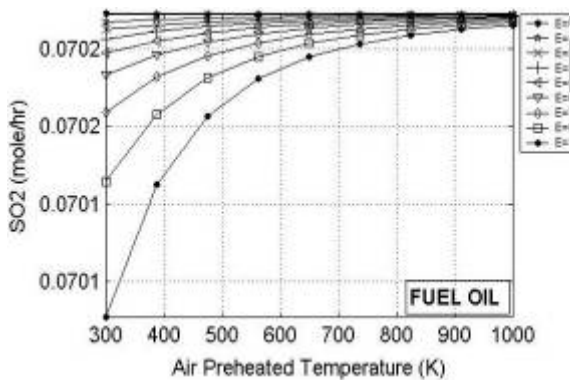
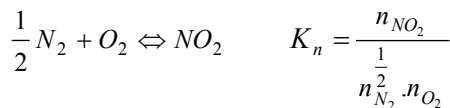
شکل 10- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید NO₂

شکل 7 و 8 اثر افزایش دمای هوای خروجی از پیش گرمکن و درصد هوای اضافی را بر میزان تولید NO نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای هوای ورودی میزان تولید NO کاهش می یابد و با افزایش درصد هوای اضافی میزان تولید NO ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد که این مطلب با توجه به واکنش تعادلی زیر قابل توجیه است.

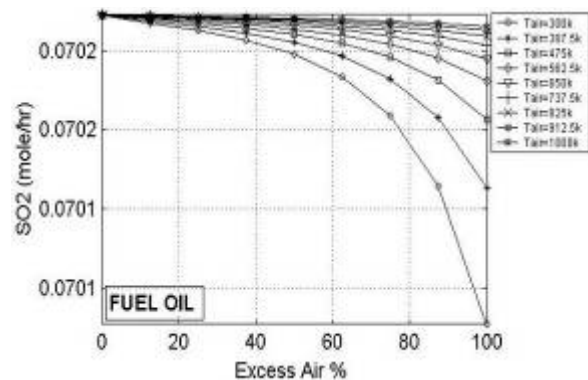


در معادله تعادلی فوق N_2 و O_2 در مخرج کسر ثابت تعادل هستند. یعنی بر میزان تولید NO دو مورد تاثیر گذار است. با توجه به این که با افزایش درصد هوای اضافی ثابت تعادل کاهش می یابد لذا میزان تولید NO کاهش می یابد و از طرف دیگر با افزایش مقدار N_2 و O_2 از میزان تولید NO کاسته می شود. در سمت چپ منحنی 7 مورد دوم کنترل کننده است که مقدار NO افزایش یافته و در سمت راست منحنی مورد اول کنترل کننده است که باعث کاهش مقدار NO می شود. با افزایش دمای هوای ورودی نیز دمای آدیاباتیک شعله افزایش می یابد. لذا ثابت تعادل واکنش افزایش یافته که نتیجه آن جابجایی واکنش به سمت راست و افزایش تولید NO می باشد.

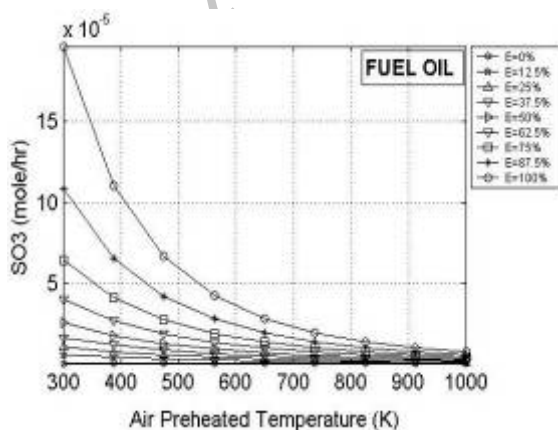
تغییرات میزان تولید NO_2 در اثر تغییرات دمای هوا و درصد هوای اضافی نیز در ادامه نشان داده شده که با توجه به واکنش تعادلی زیر و توضیحات فوق قابل توجیه است.



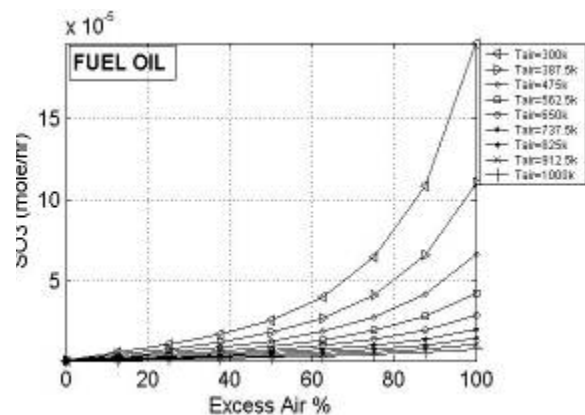
شکل 12- اثر افزایش دمای هوا بر تولید SO_2



شکل 11- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید SO_2



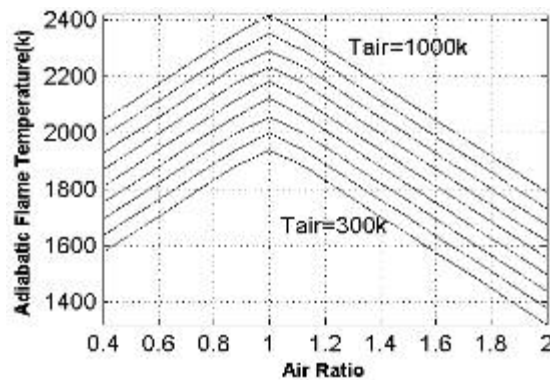
شکل 14- اثر افزایش دمای هوا بر تولید SO_3



شکل 13- اثر افزایش درصد هوای اضافی بر تولید SO_3

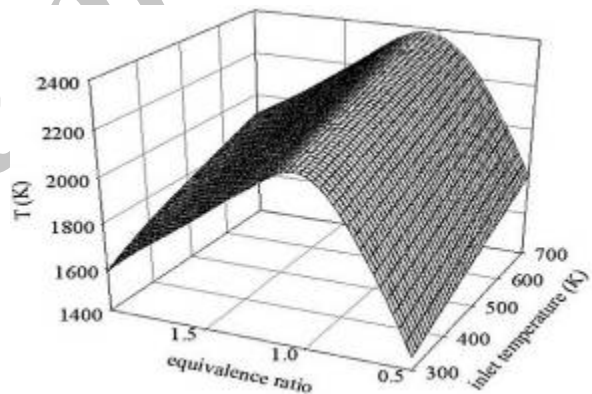
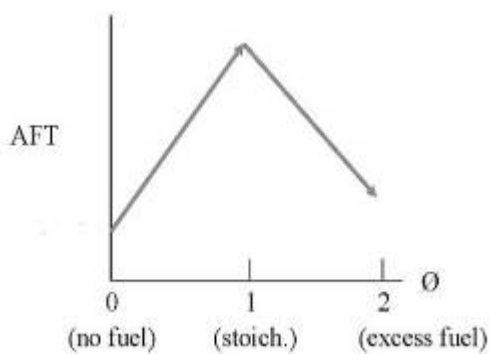
3-6- مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج تجربی

شکل زیر که از نتایج حاصل از اجرای برنامه کامپیوتری است بیانگر این مطلب است که در صورتی که مقدار هوای اضافی بیشتر از مقدار استوکیومتری باشد با افزایش هوای اضافی، دمای آدیاباتیک شعله کاهش می یابد و در صورتی که مقدار هوای اضافی کمتر از مقدار استوکیومتری باشد دمای آدیاباتیک شعله با افزایش هوای اضافی افزایش می یابد.



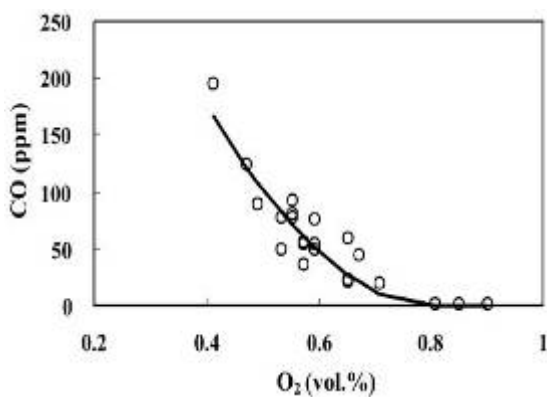
شکل 15- اثر افزایش دما و هوای اضافی بر دمای آدیاباتیک شعله

مقایسه نتایج فوق با نتایج تجربی که در شکل های 16 و 17 ارائه شده است نشان دهنده صحت نتایج به دست آمده است.

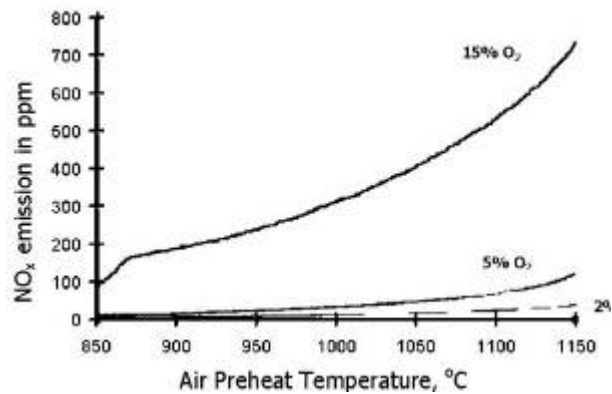


شکل 16- اثر افزایش دما و هوای اضافی بر دمای آدیاباتیک شعله [3] شکل 17- تغییرات دمای آدیاباتیک شعله با تغییرات هوای اضافی [4]

شکل 18 نشان دهنده اثر افزایش دمای هوا و هوای اضافی بر تولید NO_x و شکل 19 نشان دهنده اثر افزایش هوای اضافی بر تولید CO می باشد. مقایسه این نتایج تجربی با نتایج تئوری به دست آمده (شکل های 5، 9 و 10) نشان می دهد که نتایج تجربی با نتایج به دست آمده تطابق دارد.



شکل 19- تاثیر افزایش هوای اضافی بر میزان تولید CO در احتراق نفت کوره [6]



شکل 18- تاثیر افزایش دمای هوا و هوای اضافی بر میزان تولید NOx در احتراق نفت کوره [5]

با توجه به نتایج فوق تابع هدف برای کلیه ترکیبات آلاینده (SO_x و NO_x ، CO_x) به دست می آید. دامنه تغییرات دمای هوا در نتایج ارائه شده از 300 تا 1000 درجه کلوین و دامنه تغییرات درصد هوای اضافی از 0 تا 100 درصد می باشد.

جدول 5- تشکیل تابع هدف برای نفت کوره

$(O.F.)_{CO_x}$	$1/018593 \times 10^{-7} T^3 - 6/62136 \times 10^{-5} T^2 + 0/02081798 T - 6/03206 \times 10^{-5} E^3 + 0/00223817 E^2 - 0/027180E + 7/1128102$
$(O.F.)_{NO_x}$	$-4/3 \times 10^{-13} \times T^3 + 2/56773 \times 10^{-6} T^2 + 5/21453 \times 10^{-5} T + 3/661922 \times 10^{-6} E^3 - 9/465194 \times 10^{-4} E^2 + 0/0609245E + 0/04084979$
$(O.F.)_{SO_x}$	$-1/7 \times 10^{-16} T^3 + 4/8 \times 10^{-16} T^2 - 2/59999 \times 10^{-16} T - 1/90999 \times 10^{-15} E^3 - 4/84999 \times 10^{-15} E^2 - 1/59 \times 10^{-15} E + 0/702734$
$(O.F.)_{CO_x+NO_x}$	$1/018589 \times 10^{-7} T^3 - 6/36458 \times 10^{-5} T^2 + 0/020870 \times 10^{-3} T - 5/95438 \times 10^{-5} E^3 + 0/0012916E^2 + 0/0337438 E + 7/15366$
$(O.F.)_{CO_x+NO_x+SO_x}$	$1/018589 \times 10^{-7} T^3 - 6/36458 \times 10^{-5} T^2 + 0/020870 \times 10^{-3} T - 5/95438 \times 10^{-5} E^3 + 0/0012916E^2 + 0/0337438 E + 7/32393$

3-7- نتایج بهینه سازی

جداول زیر حاوی نتایج حاصل از انجام عملیات بهینه سازی به منظور کاهش میزان تولید آلاینده ها است.

جدول 6- نتایج بهینه سازی برای سوخت نفت کوره

نوع ترکیب	CO_x	NO_x	SO_x	CO_x+NO_x	$CO_x+NO_x+SO_x$
دمای هوا (K)	540	300	376	360	370
درصد هوای اضافی	9/10	0	4/95	3/90	3/95
مقدار آلاینده (mole/hr)	9/41217	0/0842	0/0702734	10/15451	10/2476

بانجام محاسبات فوق برای گاز طبیعی و گازوئیل می توان به نتایج مشابه دست یافت که در جداول زیر ارائه شده است.

جدول 7- نتایج بهینه سازی برای سوخت گاز طبیعی

نوع ترکیب	CO _x	NO _x	CO _x +NO _x
دمای هوا (K)	420	300	370
درصد هوای اضافی	8/80	0	4/87
مقدار آلاینده (mole/hr)	5/87642	0/02679	6/1263

جدول 8- نتایج بهینه سازی برای سوخت گازوئیل

نوع ترکیب	CO _x	NO _x	SO _x	CO _x +NO _x	O _x +NO _x +SO _x
دمای هوا (K)	490	300	370	330	337
درصد هوای اضافی	10/4	0	5/6	3/3	3/1
مقدار آلاینده (mole/hr)	6/92353	0/058014	0/03125	7/6249	7/6636

با استفاده از نتایج موجود در جداول فوق می توان شرایط بهینه ای را که تحت آن شرایط میزان تولید آلاینده های حاصل از احتراق حداقل می شوند انتخاب کرد. با توجه به این نتایج مشاهده می شود همانگونه که انتظار می رود میزان تولید ترکیبات آلاینده ناشی از احتراق نفت کوره بیشتر از گازوئیل و گاز طبیعی است. بنابراین می توان گفت که گاز طبیعی سهم کمتری در آلودگی محیط زیست نسبت به گازوئیل و نفت کوره دارد. از سوی دیگر درصد هوای اضافی کمتر و دمای پایین تر هوای پیشگرم در مورد تمام انواع سوخت ها باعث کاهش مقدار NO_x می شود. در حالیکه درصد هوای اضافی بیشتر باعث افزایش CO_x و دمای هوای بالاتر پیش گرم در مورد تمام انواع سوخت ها باعث کاهش مقدار CO_x می شود.

مراجع

- 1-Roger A. Strehlow, "Combustion Fundamentals", McGraw-Hill International Editions, 1984.
- 2-J.M. Smith, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed. Mc Graw Hill.
- M.A. Cremer, M.J. Bockelie, "A Computational Problem Solving Environment for Creating and Testing Reduced Chemical Kinetic Mechanisms", November 2001.
- 4-M. Klassen, "Combustion Fundamentals", Combustion Science & Engineering, Inc.
- A.K. Gupta, "Flame Characteristics and challenges with High Temperature Air Combustion", Proceedings of 2000 International joint power generation conference.
- 6-W. Laewboonsong, V.I. Kouprianov, "Minimizing Fuel and "External" Costs of a Variable-Load Utility Boiler Firing Fuel Oil", International journal of thermal science, 2002.
- 7-D.M Himmelblaw, T.E. Edgar, "Optimization of Chemical Process", Mc Graw Hill, International Editions, 1989.
- 8-D. Birkes, Y. Dodge, "Alternative Methods of Regression", Wiley, Inc. 1993.