شناخت و ساخت پالایشگاه ملی

آبزدایی گازطبیعی (قسمت دوم)

با استفاده از نمک‌ها

صنعت نفت
Oilindustry.ir
CLICK HERE

بخشی از گزارش پروژه مطالعاتی آب‌زدایی از گازطبیعی
معاونت مهندسی شرکت سپانیر

نمک‌ها، عموماً جاذب آب می‌باشند. همه شما مشاهده کرده‌اید که در شیشه‌های دارو یا داخل جعبه وسایل و تجهیزات برقی و الکترونیکی برای جلوگیری از جذب رطوبت توسط دارو یا تجهیزات اشاره شده از یک پاکت کوچک نمک استفاده شده است. به دلیل خاصیت جذب آب توسط نمک، بخار اندک آب موجود در محفظه جذب نمک شده و از نم کشیدن دارو یا زنگ زدن تجهیزات جلوگیری می‌شود. نمک مورد استفاده در این کاربردها بیشتر کلرید کلسیم می‌باشد. همچنین استفاده از کلرید کلسیم ($CaCl_2$)، کلریدپتاسیم (KCl) و کلریدلیتیم (LiCl) برای آب‌زدایی از گازطبیعی یک روش کاربردی با قدمت ۷۰ ساله می‌باشد. در شرایط عادی نمک تقریباً هم وزن خود می‌تواند آب جذب نماید، نمک نسبت به جاذب‌های جامد دیگر به نسبت ارزان‌تر می‌باشد و بازیافت نمک مرطوب نیز امکان‌پذیر می‌باشد. از گذشته استفاده از نمک کلسیم، به دلیل قدرت جذب مناسب، ارزان بودن و نداشتن بخارات سمی کاربرد بیشتری داشته است. آب‌زدایی به وسیله نمک مناسب واحدهای کوچک یا واحدهای با جریان گاز با رطوبت کم می‌باشد. به همین دلیل و با افزایش تعداد واحدهای آب‌زدایی و تاسیس واحدهای بزرگ گازی به تدریج واحدهای آب‌زدایی به وسیله TEG جایگزین واحدهای مشابه کلرید کلسیم شده است. همچنین کلریدلیتیم و برمیدلیتیم (LiBr) نیز بیشتر به عنوان آب‌زدایی و جذب رطوبت در صنعت تولید هوای فشرده یا جداسازی و تفکیک هوا کاربرد یافتند. در سال‌های اخیر به واسطه تاثیرات کمتر زیست محیطی نمک‌ها و همچنین اقتصادی شدن این روش، استفاده از آن برای واحدهای کوچک و متوسط توسط EPA توصیه شده و کاربرد آن به ویژه در سال‌های اخیر در کشور آمریکا گسترش یافته است.

» مقدمه

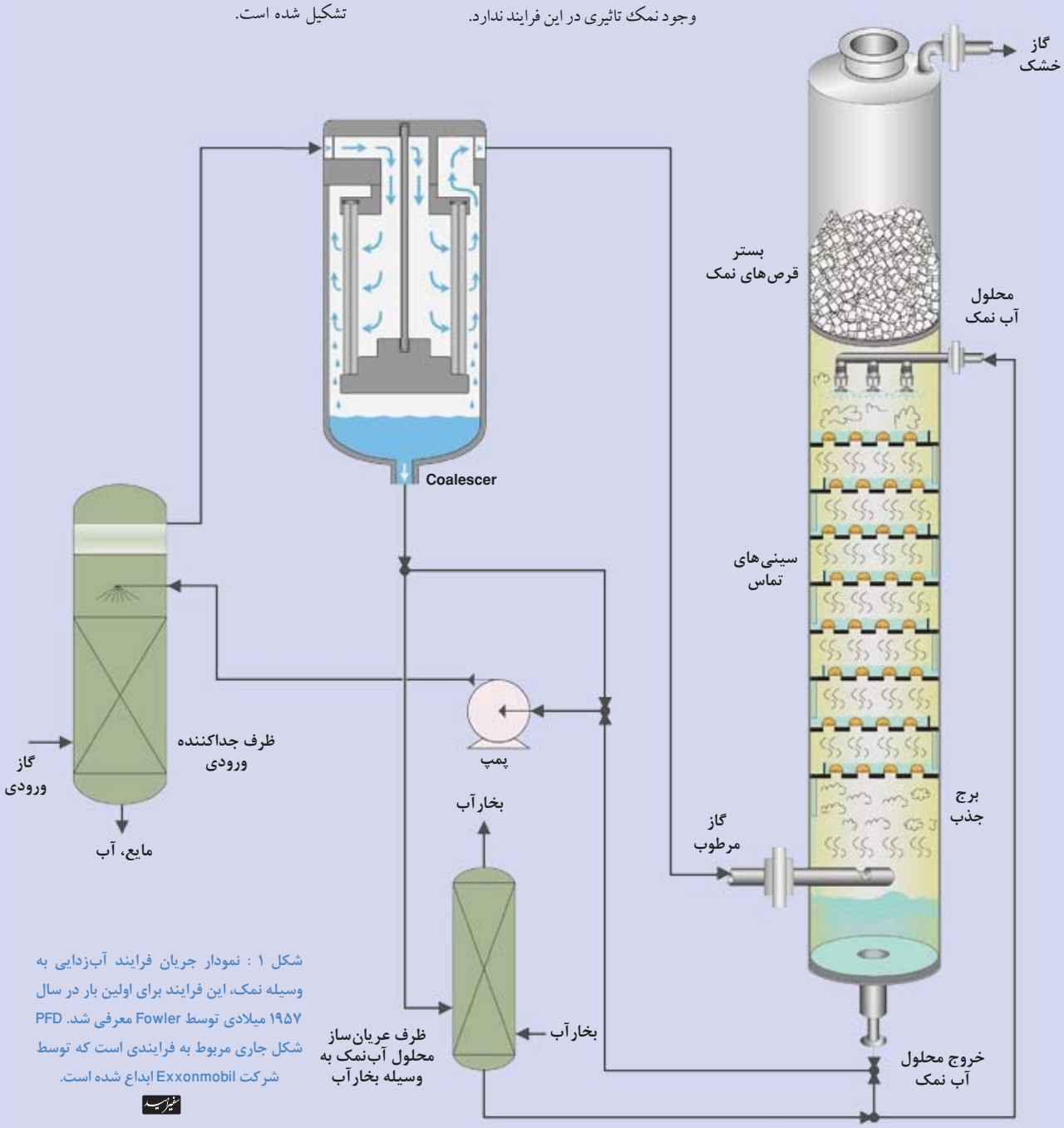
اولین داده‌ها در مورد جذب آب توسط کلرید کلسیم در سال ۱۹۴۲ میلادی توسط Brockschmidt با استفاده از محلول ۳۵٪ نمک و محلول ۹۵٪ از DEG ارائه شده است. او مشاهده کرد که در مقایسه با ۲۵°C کاهش نقطه شبنم توسط گلایکول تنها ۱۰°C کاهش نقطه شبنم توسط نمک کلسیم صورت می‌گیرد. در یک دوره ۷ ماهه او متوجه شد که میزان آب‌زدایی در شرایط مشابه توسط گلایکول تقریباً دو برابر نمک کلسیم می‌باشد. علیرغم ساخت واحدهای متعدد آب‌زدایی توسط نمک در آن دوره، اما به دلیل بازده پایین، مشکلات عملیاتی و خوردگی توسط محلول نمک به تدریج همه واحدهای آب‌زدایی به وسیله نمک با واحدهای مشابه گلایکولی جایگزین شدند. کلرید کلسیم در ترکیب با آب به یک نمک آبدار ($CaCl_2 \cdot xH_2O$) تبدیل می‌شود. در یک سیستم پیوسته آب‌زدایی از گازطبیعی به وسیله نمک کلسیم، به تدریج نمک کلسیم خشک به نمک آب‌دار با تعداد مولکول بیشتر آب تبدیل می‌شود. در یک برج آب‌زدایی به وسیله کلرید کلسیم که در سال ۱۹۵۷ میلادی توسط Fowler معرفی شده است، قرص‌های (Pellets) با اندازه ۱۰-۲۰mm بر روی یک بستر ثابت با ارتفاع تقریبی ۲/۵ متر قرار می‌گیرند و گاز از پایین به بالا جریان می‌یابد. کاهش ارتفاع بستر به کمتر از ۰/۶ متر بازده را به سطح غیر قابل قبولی می‌رساند. با خیس شدن سطح قرص‌های نمک توسط بخار همراه جریان گاز، قطرات غلیظ از نمک تشکیل شده و بروی سینی می‌چکد. چگالی ویژه محلول نمک در بستر حدود ۱/۴ می‌باشد. چگالی این محلول تا رسیدن به سینی پایین، به دلیل جذب آب در مسیر سقوط به حدود ۱/۲۰-۱/۱۵ کاهش می‌یابد. علاوه بر آن در مسیر حرکت رو به پایین محلول نمک قبل از آنکه جریان گاز به بستر نمک برسد، مقداری از آب همراه گاز در تماس با محلول در حال چکیدن و محلول جمع شده روی سینی، جذب می‌شود و در مجموع ظرفیت و بازده واحد افزایش می‌یابد. بازده نهایی محلول‌نمک در یک برج شامل بستر و سینی تقریباً به ازای هر پوند نمک ۳/۵ پوند آب جذب می‌شود، درحالی که در یک فرایند نمک جامد[خشک] تقریباً به ازای هر پوند نمک ۱/۱ پوند آب جذب می‌شود.

مقدار کاهش نقطه شبنم در این واحد در محدوده ۳۰- ۳۹°C می‌باشد. این میزان کاهش نقطه شبنم باعث می‌شود مقدار آب در گازخروجی در محدوده ۲-۷ lb/MMscf قرار گیرد. محدوده فشار کاری این فرایند ۱۲۵- ۳۰۰۰psig و فشار بهینه ۷۰۰psig می‌باشد. همچنین محدوده مناسب دما برای فرایند ۳۸°C-۴ می‌باشد و برای دمای بالاتر از این محدوده به خنک‌سازی نیاز می‌باشد. مطابق یک گزارش با یک بستر به ضخامت ۶۰ سانتی‌متر، در دمای ۵۲°C نقطه شبنم ۱۴°C- بدست آمده است. برای داشتن بازده بیشتر از ۵-۳ عدد سینی در زیر بستر برای تماس ابتدایی جریان گاز با محلول نمک استفاده می‌شود.

واحدهای آب‌زایی به وسیله کلرید کلسیم می‌توانند محدوده بزرگی[۲۰,۰۰۰-۵۰ Mscf] را پوشش دهند.البته تنها پارامتر مهم در انتخاب روش آب‌زدایی، دبی قابل پذیرش نمی‌باشد و پارامترهای مهمی نظیر امکان بازیابی اقتصادی نمک به ویژه برای واحدهای بزرگ بسیار اهمیت دارد. در این فرایند قرص‌های نمک به محلول آب‌نمک تبدیل می‌شوند و برای استفاده مجدد جدای از خشک کردن و بازیابی، لازم است دوباره نمک به قرص‌های نمک با ابعاد مناسب تبدیل شوند. در واحدهای کوچک می‌توان همواره از قرص‌های نمک جدید استفاده نمود و نمک[محلول آب نمک] را به مصارف دیگر رساند. البته این استفاده مشروط به آن است که ناخالصی‌های همراه گازطبیعی موجب آلوده و سمی شدن نمک نشوند. در حالت آلوده شدن نمک باقی مانده دور ریخته می‌شود. واضح است با این روش آب‌زدایی به وسیله نمک در واحدهای بزرگ کاربرد نخواهد داشت. همچنین با توجه به اینکه کلرید کلسیم با H_2S و CO_2، نمک‌ها و بیشتر ترکیبات دیگر گازطبیعی واکنش نمی‌دهند، در نتیجه میزان اسیدی بودن گاز یا وجود نمک تاثیری در این فرایند ندارد.

شرح فرایند

شکل ۱، نمودار جریان فرایند یک نمونه آب‌زدایی به وسیله نمک را نشان ، این فرایند ابداع شرکت اگزون موبیل می‌باشد. در این فرایند جریان گاز وارد یک ظرف تماس می‌شود. در این ظرف جریان گاز ورودی در تماس با جریان محلول نمکی که از پایین برج تماس آمده است قرار گرفته و با آن مخلوط می‌شود. سپس جریان گاز وارد ظرف جداکننده از نوع Separator/Coalescer می‌شود. این ظرف از دو بخش Coalescer و جداکننده تشکیل شده است.



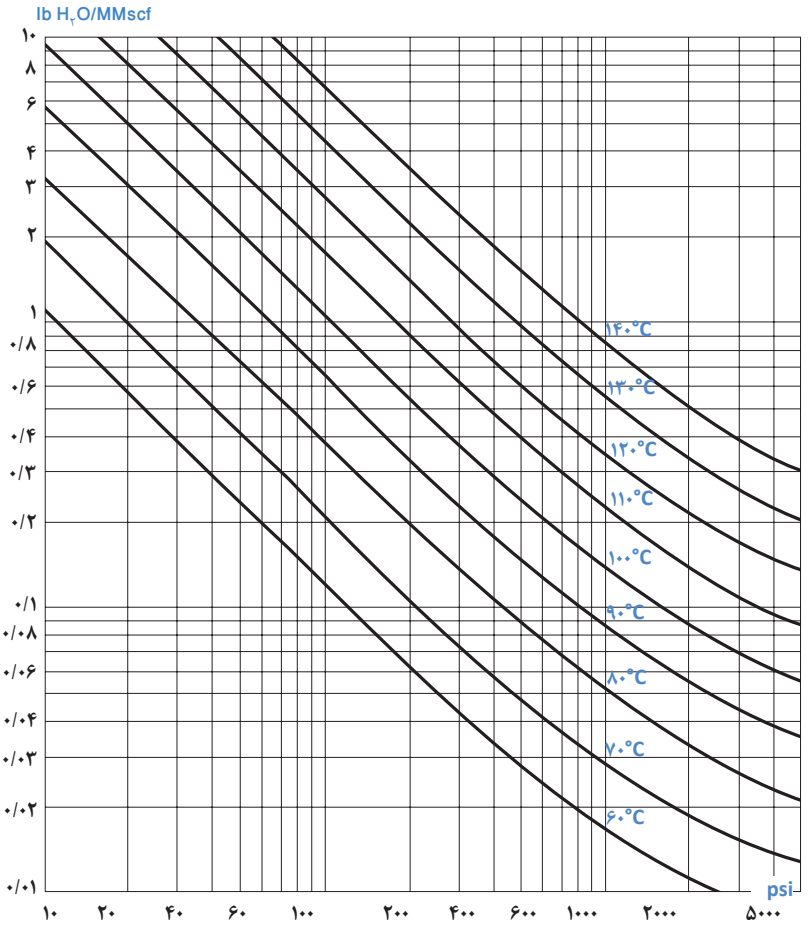
شکل ۱ : نمودار جریان فرایند آب‌زدایی به وسیله نمک، این فرایند برای اولین بار در سال ۱۹۵۷ میلادی توسط Fowler معرفی شد. PFD شکل جاری مربوط به فرایندی است که توسط شرکت Exxonmobil ابداع شده است.

شیمیا سید

	کلریدکلسیم و هیدرات‌های آن	درصد $CaCl_2$	وزن مولکولی	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)	چگالی g/cm³ @۲۵°C	ظرفیت‌گرمایی cal/g @۲۵°C
۱	$CaCl_2$	۱۰۰	۱۱۰/۹۹	۷۷۲	۱۹۳۵	۲/۱۶	۰/۱۶
۲	$CaCl_2 . H_2O$	۸۶/۰۳	۱۲۹	۱۸۷	۱۸۳	۲/۲۴	۰/۲۰
۳	$CaCl_2 . 2H_2O$	۷۵/۴۹	۱۴۷/۰۲	۱۷۶	۱۷۴	۱/۸۵	۰/۲۸
۴	$CaCl_2 . 4H_2O$	۶۰/۶۳	۱۸۳/۰۵	۴۵/۳	–	۱/۸۳	۰/۳۲
۵	$CaCl_2 . 6H_2O$	۵۰/۶۶	۲۱۹/۰۹	۲۹/۹	–	۱/۷۱	۰/۳۴

جدول ۱ : مشخصات کلریدکلسیم و هیدرات‌های آن؛ منبع کاتالوگ محصولات شرکت DOW

در ابتدا مقداری از قطرات آب به یکدیگر چسبیده و این قطرات بزرگ به همراه قطرات آب‌نمک در بخش جداکننده به واسطه وزن خود از جریان گاز جدا شده و در قسمت پاشنه ظرف می‌ریزند. در ادامه، جریان گاز که مقدار آب همراه آن کاهش یافت است به برج جذب وارد می‌شود. برج جذب از یک بخش سینی‌دار در پایین و یک بستر در بالا تشکیل شده است. در بخش پایین برج جریان گاز به کمک سینی‌های موجود و توسط محلول آب‌نمک شسته شده و مقدار دیگری از آب همراه را ازدست می‌دهد. بخش بالای برج از یک صفحه جداکننده به عنوان کف بستر و قرص‌های (Pellets/Flakes) نمک تشکیل شده است. جداسازی اصلی آب از جریان گاز در این قسمت انجام می‌شود. برای کمک به جداسازی بیشتر و افزایش سرعت آب‌زدایی علاوه بر جریان محلول آب‌نمک کف بستر، توسط تعدادی افشانک یک جریان محلول آب‌نمک غلیظ مشابه آنچه در **شکل ۱** مشاهده می‌نمایید نیز بر روی جریان گاز در زیر صفحه جداکننده بستر پاشیده می‌شود. در سیکل احیا، جریان محلول



شکل ۲ : مقدار آب محلول در گازطبیعی در تعادل با $CaCl_2 . H_2O$

آب‌نمک خروجی از پایین برج جذب، وارد ظرف عریان‌ساز می‌شود و توسط بخار مقداری از آب محلول نمکی جدا می‌شود. جریان تغلیظ شده آب‌نمک برای استفاده مجدد[جریان وارد شده به افشانک‌ها] به برج جذب ارسال می‌شود. بسته به شرایط ممکن است نیازی به بازیافت و احیا نمک از محلول آب‌نمک نباشد، اما در صورت نیاز به بخش احیا می‌توان به وسیله تبخیر، تبرید یا الکترولیز نمک را از آب جدا نمود. همانگونه که اشاره شده نمک‌هایی نظیر برمیدلیتیم، کلریدلیتیم، کلریدکلسیم، کلریدسدیم، سولفات سدیم، هیدروکسیدسدیم یا هیدروکسید پتاسیم، آب دوست بوده و از لحاظ فنی مناسب استفاده در فرایند آب‌زدایی می‌باشند. از نظر اقتصادی کلریدکلسیم و کلریدسدیم مقرون به صرفه‌تر می‌باشند. اما بسته به طراحی ممکن است از یک فرایند دو مرحله‌ای استفاده شود. در این حالت معمولاً در مرحله اول از کلریدلیتیم یا برمیدلیتیم و در مرحله دوم از کلریدکلسیم یا کلریدسدیم استفاده می‌شود. در این فرایند نمک‌های لیتیم به دلیل قیمت بالاتر بازیابی[احیا] می‌شوند. در این فرایند نمک جامد نزدیک کف بستر در برج جذب به صورت معمول به شکل $CaCl_2 . 4H_2O$ یا $CaCl_2 . 6H_2O$ می‌باشد و نمک بالای بستر به صورت $CaCl_2 . H_2O$ یا $CaCl_2$ می‌باشد. در این حالت گاز با موفقیت بیشتری خشک شده و در بالای بستر برج در تعادل با نمک خشک و بدون آب می‌شود و در نتیجه گاز خروجی کاملاً خشک می‌باشد. میزان آب در گاز خشک خروجی این واحد ۱۶mg/sm³ می‌باشد. به صورت معمول هر ۰/۳kg نمک ظرفیت جذب ۱kg آب را دارا می‌باشد. سرعت گاز در بستر نمک تقریباً ۶-۹m/min نسبت طول به قطر بستر نیز حداقل ۱:۴-۳ می‌باشد. با مشخصات و بازده اشاره شده به نظر می‌رسد که علیرغم کاربرد فراوان در گذشته، امروزه با توجه فناوری‌های متعدد و مناسب آب‌زدایی، این واحدها جذابیت چندانی نداشته‌باشند. اما این فناوری آب‌زدایی می‌توانند برای استفاده در واحدهای با

جریان ثابت و دبی کم یا متوسط یا واحدهای دورافتاده کاملاً مناسب باشد. از طرف دیگر این فناوری مزیت‌های دیگری هم دارد که می توانیم آنها را اینگونه لیست نماییم:

» این فناوری دارای فرایند ساده‌ای نسبت به سایر فناوری‌ها می‌باشد.

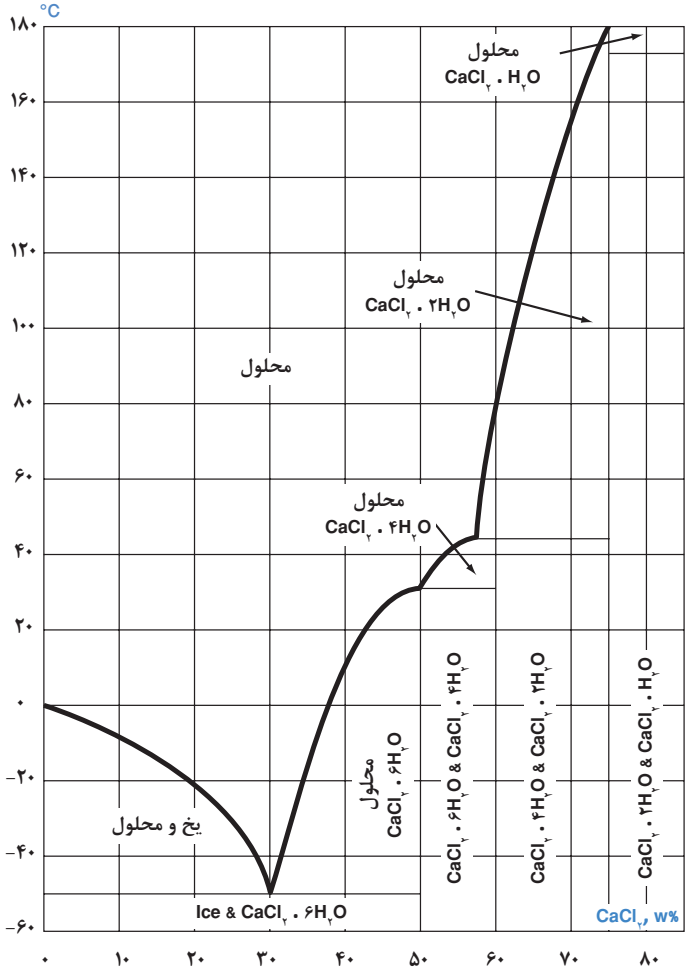
» مصرف انرژی؛ در آب‌زدایی به وسیله نمک به گرما نیاز نمی‌باشد، البته در مناطق بسیار سرد احتمالاً لازم است از گرمایش به وسیله هیتر استفاده نماییم، همچنین در مواقعی که دمای گاز به بیش از ۳۸°C برسد، لازم است جریان گاز خنک شود. علاوه بر آن باید به دمای کریستال شدن نمک نیز توجه نمود. احتمالاً برای جلوگیری از این موضوع اگر راه حل دیگری وجود نداشته باشد باید با سرمایش یا گرمایش از رسیدن دمای گاز به خارج محدوده مجاز جلوگیری نمود. در این شرایط باز هم نسبت به فناوری‌های دیگر به انرژی کمتری نیاز می‌باشد.

همچنین این فناوری به پمپ یا کمپرسور نیاز ندارد. این موضوع طول عمر واحد را به دلیل نداشتن تجهیزات دوار افزایش می‌دهد و در مصرف کمتر انرژی نیز موثر می‌باشد.

» نیروی انسانی؛ به صورت معمول این نوع واحد آب‌زدایی به نظارت خاصی نیاز ندارد و گاهی دوره بازرسی به بیش از ۶ ماه بالغ می‌شود. این موضوع استفاده از آن را در واحدهای واقع در نقاط دورافتاده مناسب می‌سازد.

» خطر آتش‌سوزی؛ واحدهای آب‌زدایی به وسیله نمک شامل هیچ گونه شعله روبازی نمی‌باشند و کمتر از واحدهای دیگر باعث اشتعال یا انفجار می‌شوند.

» هزینه و سرمایه گذاری؛ از نظر سرمایه گذاری و هزینه عملیاتی این واحدها کاملاً با فناوری‌های TEG و غربال مولکولی قابل رقابت می‌باشند.



شکل ۳ : نمودار فازی کلریدکلسیم و محلول آبی، Seidell, 1958

» آلایندگی؛ واحدهای کلریدکلسیم هیچ گونه مواد آلاینده‌ای نظیر BTEX یا VOCs تولید نمی کنند و از این جهت نسبت به واحدهای TEG پاک‌تر می‌باشند. اما باید توجه کرد که در واحدهای آب‌زدایی با کلریدکلسیم، نمک باید به صورت دوره‌ای تعویض شود. در یک واحد باظرفیت کم / سرعت جریان بالا، هر ۲ تا ۳ هفته یکبار باید این تعویض صورت پذیرد. در مجموع نمک آب‌دار باقی‌مانده، یک ماده زاید و نامناسب برای محیط زیست می‌باشد.

» نمک‌ها با سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن واکنش نمی‌دهند و در نتیجه بر روی جریان گاز یا فرایندهای بعدی تاثیر نامطلوبی ندارند.

» از نمک‌ها می‌توان در آب‌زدایی فاز مایع نیز استفاده نمود.

این فناوری علیرغم مزایایی که اشاره شد، در حال حاضر دارای معایب مهم و قابل توجهی می‌باشد. برخی از این معایب عبارتند از:

» امکان تشکیل امولسیون با نفت[هیدروکربن‌های مایع] وجود دارد.

» میزان کاهش نقطه شبنم در این فناوری محدود است.

» این فناوری به اندازه سایر فناوری‌ها قابل اعتماد نیست.

» دفع پسماند نمکی باقی‌مانده، یک مسئله مهم می‌باشد.

» این فناوری نسبت به تغییرات جریان گاز حساسیت دارد.

علاوه بر معایب اشاره شده، از نظر فرایندی مشکلاتی وجود دارد که باید به آنها توجه شود. برخی از این مشکلات عبارتند از:

» حمل نمک توسط گاز می‌تواند به خوردگی شدید در تجهیزات خروجی و پایپینگ منجر شود.

» تمیزکردن برج و سایر تجهیزات یک مشکل به حساب می‌آید. در شرایط خاص قرص‌های نمک می‌توانند به هم چسبیده و یک پل نمکی تشکیل دهند. در این صورت مسیر عبور گاز محدود شده و همچنین بازده واحد کاهش می‌یابد. بنابراین باید برای حل این مشکل و تمیزکاری تجهیزات و لوله‌ها تمهیداتی اندیشیده شود.

» در دمای ۳۰°C نمک به کریستال تبدیل می‌شود. این کریستال‌ها می‌توانند باعث گرفتگی در سینی‌ها و لوله و تجهیزات خروجی برج یا سایر تجهیزات شوند.

علاوه بر آب‌زدایی، از کلریدکلسیم می‌توان برای جلوگیری از تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز از سرچاه به پالایشگاه نیز استفاده نمود. در این حالت محلول در نزدیکی چاه به جریان گاز تزریق شده و در پالایشگاه یا تاسیسات گاز در پایین‌دست واحدی که گاز در آن سرد شده است، نمک را جدا می کند. نباید فراموش کرد که نمک‌ها به ویژه در حضور آب باعث افزایش سرعت خوردگی می‌شوند. برای جلوگیری از تشدید خوردگی راه‌حل‌هایی پیشنهاد شده است، به هرحال با Purging محلول به وسیله گازطبیعی قبل از تزریق می‌توان عامل خورندگی را کاهش داد.

ادامه دارد

منابع

1- Gas Purification; Arthur Kohl, Richard Nielsen; 1997; Gulf Publishing Company; 'P: 1007-1010'
2 -Engineering Databook by GPSA; 2004; 'Section 20'
3- www.belsim.com: DVR

مطالعه و پژوهش:
مهندس امیراکبری، مهندس س. عوض‌پور، مهندس علی صفار