اویل ایندااستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE



# بررسی بازدارنده‌های نمک در تشکیل هیدرات گازی

**اشکان کیانی [۱i]، مجید تاجداری [۲]، بهنام کوهستانی [۳]**

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک،گروه مهندسی شیمی، اراک، ایران؛ 72kiany.ashkan@gmail.com
[۲] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک،گروه مهندسی شیمی، اراک، ایران؛ tajdarymajid@yahoo.com
[۳] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک،گروه مهندسی شیمی، اراک، ایران؛ koohestani262@yahoo.com

## چکیده

تشکیل هیدرات در خطوط لوله گاز یکی از مشکلات بزرگ میعانات گازی و مشکلات عملیاتی طراحی خطوط لوله انتقال جریان‌ها بخصوص جریان‌های دوفازی فرا روی کارکنان عملیات بهره‌برداری و مهندسین اداره بهره‌برداری است که هر ساله هزینه‌های بسیاری را به خود اختصاص میدهد. هزینه‌های ناشی از ایجاد خوردگی تأسیسات، انجام عملیات توپک‌رانی در خطوط لوله و... همگی به واسطه مشکل تولید هیدرات گازی در خطوط لوله است. هیدرات‌ها تمایل زیادی برای متراکم شدن و چسبیدن به دیواره لوله و در نتیجه مسدود نمودن خط لوله دارند. تشکیل هیدرات افت فشار را افزایش داده و باعث انسداد و نهایتا انفجار خط لوله انتقال جریان می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات از بازدارنده‌ها استفاده می‌شود. در این مقاله به بررسی چندین بازدارنده نمکی با درصدوزنی مختلف پرداخته شده است و نتایج نشان می‌دهد که NaCL دارای قدرت بازدارندگی بیشتری می‌باشد.

## کلمات کلیدی

هیدرات گازی، بازدارنده نمکی، تشکیل هیدرات.

# the study Salt Inhibitors in gas hydrate formation

**A. Kiani[1], M. Tajdari[1], B. Koohestani[1]**

**[1]Department of Chemical Engineering ,Science and Research Branch, Islamic Azad university,Arak,Iran.**

***ABSTRACT***

Hydrates formation in gas pipelines is one of the major problems of gas condensates and operational problems of pipeline flows design, especially two-phase flows is facing operational staff and operating department engineers and that many costs are allocated to each year. The costs facilities corrosion and operation pipeline pigging and etc is by production of gas hydrates in pipelines.

Hydrates have a tendency to agglomerate and stick to the wall of the tube and thus block the pipeline. The hydrate formation increases of pressure drop and closing of the is eventual explosion of the pipeline. For prevent hydrate formation used of inhibitors. In this paper to examine several inhibitors of salt, have been investigated with different wt%. The results show that NaCL has , further deterrent power.

***KEYWORDS***

Gas Hydrate, salt Inhibitors, Hydrate Formation.

[i] اشکان کیانی، استان مرکزی- اراک- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک-گروه مهندسی شیمی، شماره تماس ۰۹۳۳۸۱۸۲۳۰۶.

## ۱- هیدرات گازی

هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد کریستالی هستند که جزء خانواده اندرون گیرها یا کلاترات[۱] به حساب می‌آیند. اندرون گیر یک ترکیب ساده است که یک مولکول از ماده‌ای (مولکول مهمان[۲]) در شبکه ساخته شده از مولکول ماده‌ای دیگر (مولکول میزبان[۳]) به دام می‌افتد. اندرون گیر مربوط به آب، هیدرات نامیده می‌شود. در ساختمان آنها مولکول‌های آب به علت داشتن پیوند هیدروژنی با به وجود آوردن حفره‌هایی تشکیل ساختار شبه شبکه‌ای می‌دهند. این شبکه که ناپایدار است به عنوان شبکه خالی هیدرات شناخته می‌شود که در دما و فشار خاص (در دمای پایین و فشار بالا) با حضور اجزاء گازی مختلف با اندازه و شکل مناسب، می‌تواند به یک ساختار پایدار تبدیل شود.

در این نوع از کریستال‌ها، هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های گاز محبوس شده تشکیل نمی‌شود و تنها عامل پایداری کریستال‌ها به وجود آمدن پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان (مولکول‌های آب) و نیروی واندروالسی است که بین مولکول‌های میزبان و مولکول‌های مهمان (مولکول‌های گاز) به وجود می‌آید[۱]-[۴]. ساختار هیدرات شبیه به یخ است با این تفاوت که کریستال هیدرات می‌تواند در دمای بالاتری نسبت به نقطه ذوب یخ، در شرایطی که فشار بالاتر از فشار محیط باشد پایدار بماند و ذوب نشود. از موارد دیگری که باعث شباهت بین کریستال هیدرات و یخ می‌شود افزایش حجم و آزاد شدن گرما به هنگام تشکیل می‌باشد[۵]،[۶].

در ایران تحقیقات بیشتر بر اساس کارهای آزمایشگاهی بر روی سنتیک و تشکیل هیدرات، تعادلات فازی، مباحث زیست محیطی و مطالعات تئوری و تجربی روی بازدارنده‌های ترمودینامیکی صورت گرفته است و به حوزه بازدارنده‌های نمکی کمتر توجه شده است. پدیده تشکیل هیدرات نیز روز به روز رو به گسترش است.

ایران رتبه نخست ذخایر گاز طبیعی جهان را داراست پس بیشتر از سایر کشورها باید سرمایه گذاری در بخش‌های مختلف جلوگیری از هیدرات انجام دهد و این امر سبب شده تا محققین ایرانی پیشتاز علوم هیدرات باشند. علت بعدی این امر نیز به خاطر افزایش شدید هیدرات در لوله‌های گاز به خاطر موارد زیر است :

۱) چهار فصل بودن ایران
۲) ناهمواری زمین و کوهستانی بودن ایران
۳) هزینه‌های بالای واحدهای نم زدایی
۴) تکنولوژی‌های پایین

### ۱-۱- تشکیل هیدرات

تشکیل هیدرات‌ها نتیجهٔ پیوند هیدروژنی است. پیوند هیدروژنی سبب می‌شود که مولکول‌های آب در جهات منظم قرار گیرند. وجود ترکیبات خاصی موجب پایدار شدن مولکول‌های منظم و رسوب مخلوط جامدی می‌شود. مولکول‌های آب، مولکول‌های میزبان نیز خوانده می‌شوند و ترکیبات دیگری که کریستال را پایدار می‌کنند، مولکول‌های مهمان نامیده می‌شوند. کریستال‌های هیدرات ساختارهای سه بعدی پیچیده‌ای دارند که در آن مولکول‌های آب به صورت قفس عمل می‌کند و مولکول‌های مهمان در این قفس‌ها به دام می‌افتند.

پایداری ناشی از مولکول‌های مهمان به وجود نیروهای واندروالسی[۴] نسبت داده شده که به‌دلیل جاذبهٔ بین مولکول‌هاست نه جاذبهٔ الکترواستاتیک. پیوند هیدروژنی با نیروهای واندروالسی متفاوت است، زیرا پیوند هیدروژنی بر اساس جاذبه الکترواستاتیک قوی است، هر چند برخی، پیوند هیدروژنی را به عنوان نیروی واندروالسی طبقه بندی می‌کنند. مولکول‌های مهمان آزادانه درون قفس‌های ساخته شده به‌وسیله‌ی مولکول‌های میزبان می‌چرخند. این چرخش از طریق ابزار طیف‌سنجی اندازه گیری شده است. بنابراین این ترکیبات را می‌توان به‌صورت محلول‌های جامد تعریف کرد[۷].

## ۲- عوامل بازدارنده تشکیل هیدرات‌ها

در خطوط لوله انتقال گاز باید از تشکیل هیدرات جلوگیری شود تا سبب مسدود شدن لوله نگردد. برای این کار باید یا در دمای بالا و فشار پایین کار کرد و اگر مقدور نباشد باید از بازدارنده‌های شیمیایی نظیر متانول یا LDHI[5] استفاده کرد و به مسیر تزریق کرد. افزودنی‌ها در یک تقسیم بندی کلی به چهار دسته تقسیم می‌شوند[۸]،[۹]:

- بازدارنده‌های نمکی[۶]
- بازدارنده‌های ترمودینامیکی[۷]
- بازدارنده‌های سینتیکی[۸]
- بازدارنده‌های ضدتجمعی یا ضدکلوخه‌ای[۹]
- مواد افزودنی که هیدرات را در یکی از ساختارهای I، II یا H پایدار می‌کنند.

## ۳- تزریق بازدارنده نمکی

مایعات یونی و نمک‌ها مانند KBr،KCL،NaCL و... با ایجاد برهمکنش با دو قطبی‌های آب موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات می‌شوند. مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها بدین صورت می‌باشد که با جذب مولکول‌های آب مانع از چسبیدن مولکول‌های آب به گاز و

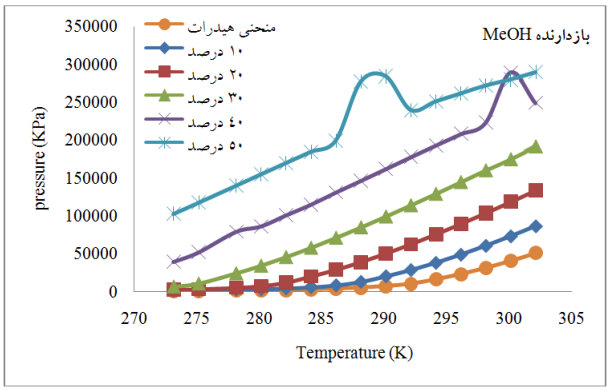
تشکیل هیدرات می‌شوند. جهت خارج شدن نمک و یا مایعات یونی از ساختار می‌بایستی دما کاهش یابد، از اینرو استفاده از این بازدارنده‌ها منجر به افت دمای تشکیل هیدرات می‌شود.

برای حذف و جلوگیری از هیدرات ابتدا نمک‌ها را با برنامه CSMHYD در محدوده دمایی ۲۷۳.۱۵ تا ۳۰۲.۱۵ درجه کلوین با تزریق بازدارنده‌های مختلف به صورت درصد وزنی از آب به خط گازی لاوان بررسی کردیم که مشخصات گاز در جدول (۱) آمده است.

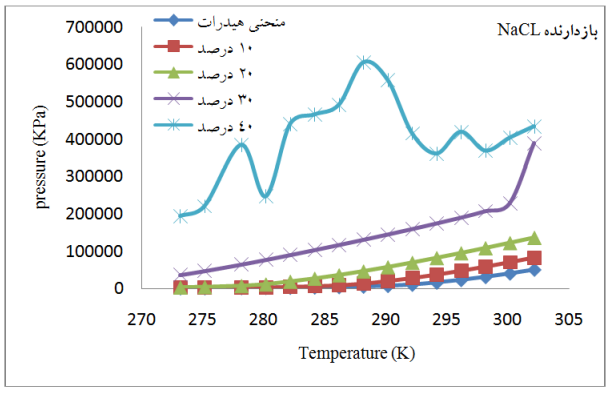
**جدول (۱): ترکیبات گازی میدان لاوان**

| Composition Mole % | Component name | Composition Mole % | Component name |
|---|---|---|---|
| 0.30 | $nC_4$ | 0.03 | $H_2S$ |
| 0.15 | $iC_5$ | 0.80 | $N_2$ |
| 0.10 | $nC_5$ | 4.40 | $CO_2$ |
| 0.09 | $C_6$ | 88.40 | $C_1$ |
| 0.07 | $C_7$ | 4.20 | $C_2$ |
| 0.04 | $C_8$ | 1.13 | $C_3$ |
| 0.01 | $C_9$ | 0.28 | $iC_4$ |

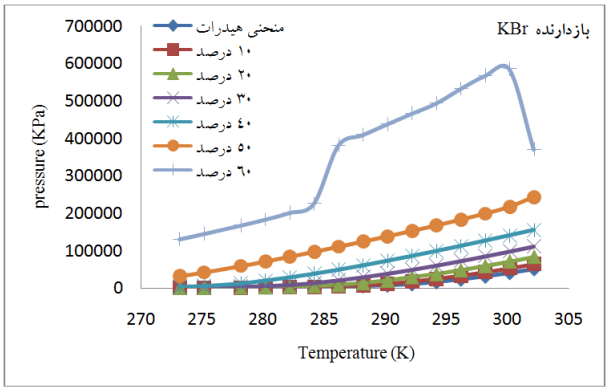
نتایج اولیه در نمودارهای ۱ تا ۶ نشان میدهد که در ۳۰ درصد وزنی برای NaCL و NaF، در ۴۰ درصد وزنی برای MeOH و KCL، در ۵۰ درصد وزنی برای KBr و $Na_2SO_4$ در نهایت می‌توانیم از این بازدارنده‌ها برای جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده نمائیم.



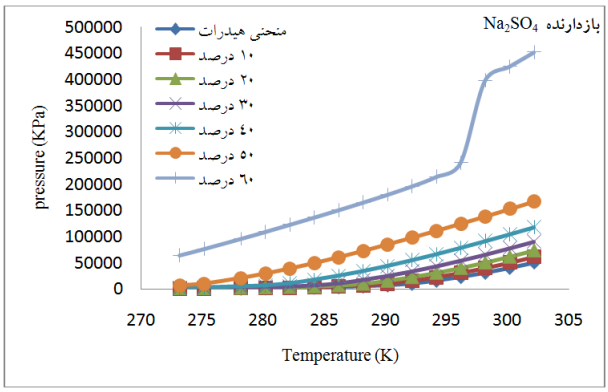

**نمودار (۱) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده MeOH**



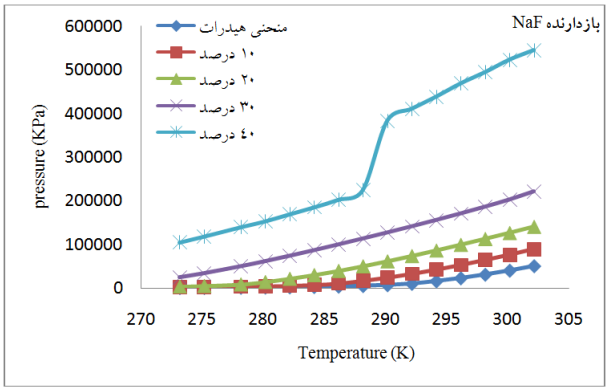

**نمودار (۲) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده NaCL**



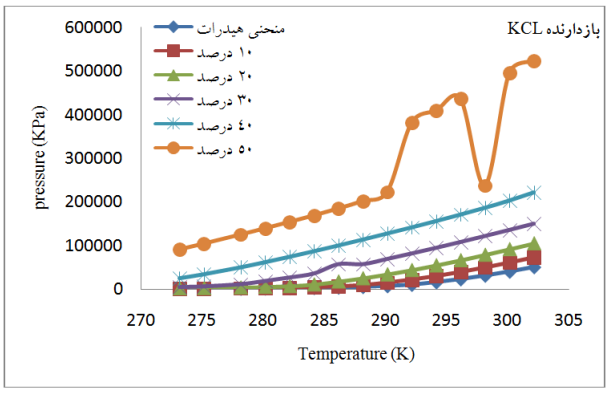

**نمودار (۳) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده KBr**




**نمودار (۴) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده $Na_2SO_4$**



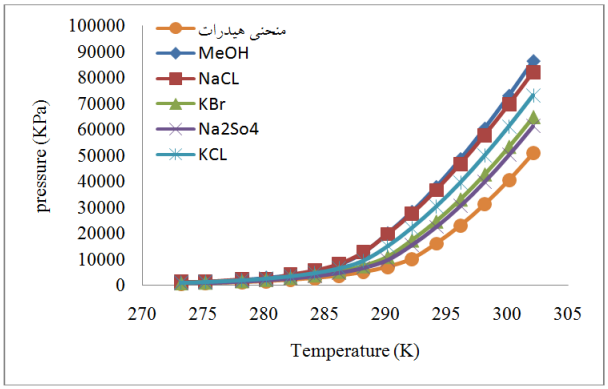

**نمودار (۵) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده NaF**



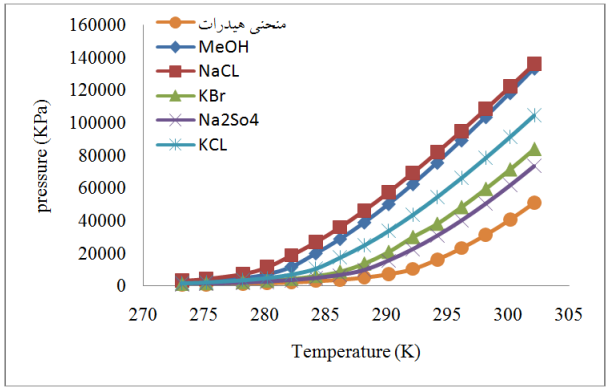

**نمودار (۶) : منحنی تشکیل هیدرات برای بازدارنده KCL**

## ۴- انتخاب بازدارنده برتر

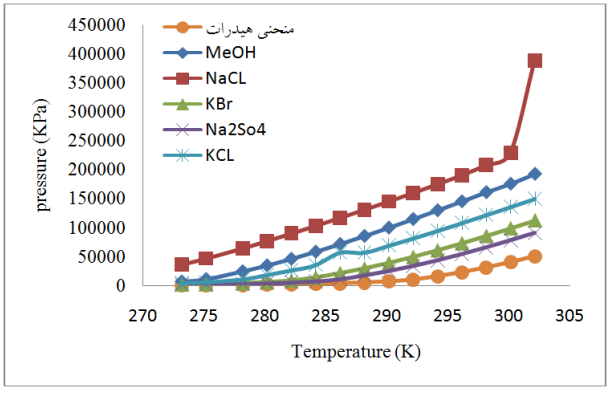
در بخش نمک‌ها که نمودارهای تکمیلی آن در زیر آمده است نیز می‌تواند نتیجه گرفت که انتخاب نمک بستگی به شرایط عملیاتی یعنی دما و فشار خط لوله دارد. بازدارنده‌های مختلف با درصد وزنی یکسان در میدان گازی لاوان مورد مقایسه قرار گرفتند که خود نمودارها نتایج را به طور واضح نشان می‌دهند.



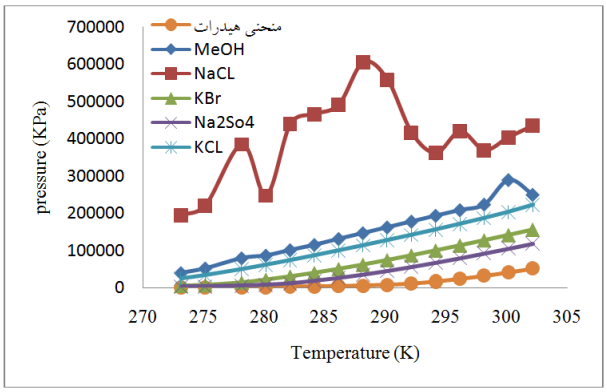

نمودار (۷) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۱۰ درصد وزنی



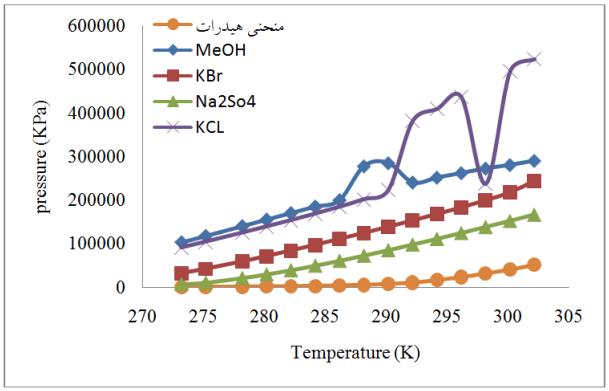

نمودار (۸) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۲۰ درصد وزنی



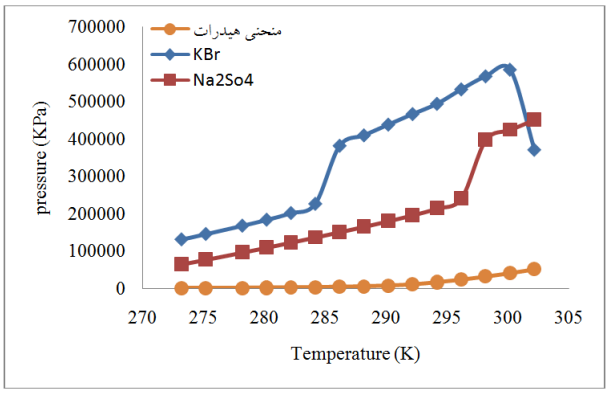

نمودار (۹) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۳۰ درصد وزنی




نمودار (۱۰) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۴۰ درصد وزنی




نمودار (۱۱) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۵۰ درصد وزنی




نمودار (۱۲) : مقایسه بازدارنده‌های نمکی با ۶۰ درصد وزنی

در نمودارهای ۷ تا ۱۲ مشاهده می‌شود که بازدارنده های نمکی باعث بالا بردن نمودار تشکیل هیدرات می‌شوند و در سطح بالاتری از دما و فشار مانع از تشکیل هیدرات می‌شود. در میان بازدارنده های نمکی NaCL با اختلاف کمی از متانول(الکل‌ها) توانست بهترین بازدارنده نمکی انتخاب شود. نمک های دیگر اختلاف بسیار بالاتری نسبت به NaCL دارند. برای بازدارنده های نمکی $CaCL_2$ و $MgCL_2$ و $SrCL_2$ نیز نمودارهای آنها رسم شد که میزان بازدارندگی این مواد خیلی نزدیک به منحنی هیدرات بود و دیده شد که قابلیت بالایی برای جلوگیری و حذف هیدرات ندارند و منحنی آنها را رسم نکردیم. با توجه به اینکه قدرت بازدارندگی کلرید سدیم و متانول بسیار نزدیک به هم می‌باشد، امّا غلظت نمک تزریقی در جریان ورودی به

خط لوله بدلیل بالا بودن دمای جریان در آن نقاط افزایش یافته به طوریکه پس از رسیدن به نقاط سرد خط لوله رسوب می‌نماید. به عبارت دیگر این گونه ممانعت کننده‌ها در جائیکه احتمال تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد با غلظت کمتری وارد عمل می‌شوند. همچنین نسبت به سایر ممانعت کننده‌ها دارای خاصیت خورندگی بیشتری می‌باشند.

می‌توان نتیجه گرفت که گلایکول‌ها و الکل‌ها بدلیل خورندگی کمتر، عدم رسوب گذاری و عدم واکنش‌های جانبی دارای کارایی بیشتری نسبت به نمک‌ها می‌باشند. همچنین الکل‌ها (متانول) بدلیل قدرت بازدارندگی بیشتر با درصد جرمی برابر در فاز آب و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی نسبت به گلایکول‌ها با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی فرآیند می توانند به عنوان بازدارنده برتر در صنعت مورد استفاده قرار گیرند.

## ۵- نتیجه و جمع بندی

لوله‌های انتقال گاز تحت تأثیر تشکیل هیدرات در خطر مسدود شدن، گرفتگی و انفجار می‌باشند که برای رفع این خطر بعد از پیدایش پدیده از بازدارندها استفاده می‌کنند. بازدارنده‌های نمکی مانع از تشکیل هیدرات شده و با جابجایی منحنی تشکیل هیدرات شرایط دما و فشار تشکیل را تغییر می‌دهند و مانع از تشکیل هیدرات می‌شود. در میان بازدارندهای نمکی قدرت بازدارندگی به ترتیب زیر می باشد:

$SrCL_2<MgCL_2<CaCL_2<Na_2SO_4<KBr<KCL<NaCL$

انتخاب بازدارنده NaCl همیشه صحیح نیست و بر اساس دما و فشار عملیاتی بازدارنده باید انتخاب شود. توجه به میزان رسوب نمک درون لوله نیز یکی از پارامترهای انتخاب بازدارنده نمکی می‌باشد.

## ۶- مراجع


[1] Boswell, Ray; Yamamoto, Koji; Lee, Sung-Rock; Collett, Timothy; Kumar, Pushpendra; Dallimore, Scott (2014): *Methane Hydrates. In : Future Energy*: Elsevier, pp. 159–178.

[2] Carroll, John J. (2014): *Natural gas hydrates*. A guide for engineers. 3rd ed. Waltham, MA: Gulf Professional Pub.

[3] Faizullin, M. Z.; Vinogradov, A. V.; Koverda, V. P. (2013): *Formation of clathrate hydrates under crystallization of gas-saturated amorphous ice*. In International Journal of Heat and Mass Transfer 65, pp. 649–654. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.06.023.

[4] Chen, Litao; Sloan, E. Dendy; Koh, Carolyn A.; Sum, Amadeu K. (2014): *Methane Hydrate Formation and Dissociation on Suspended Gas Bubbles in Water*. In J. Chem. Eng. Data 59 (4), pp. 1045–1051. DOI: 10.1021/je400765a.

[5] Kodama, Takehide; Ohmura, Ryo (2014): *Crystal growth of clathrate hydrate in liquid water in contact with methane + ethane + propane gas mixture*. In J. Chem. Technol. Biotechnol., pp. n/a. DOI: 10.1002/jctb.4292.

[6] Ye, Yuguang; Liu, Changling (Eds.) (2013): *Natural Gas Hydrates*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[7] Cha, Minjun; Shin, Kyuchul; Seo, Yutaek; Shin, Ju-Young; Kang, Seong-Pil (2013): *Catastrophic growth of gas hydrates in the presence of kinetic hydrate inhibitors*. In J Phys Chem A 117 (51), pp. 13988–13995. DOI: 10.1021/jp408346z.

[8] Daraboina, Nagu; Malmos, Christine; Solms, Nicolas von (2013): *Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation*. In Fuel 108 (0), pp. 749–757. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.018.

[9] Perrin, Andrea; Musa, Osama M.; Steed, Jonathan W. (2013): *The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors*. In Chem Soc Rev 42 (5), pp. 1996–2015. DOI: 10.1039/c2cs35340g.


### زیرنویس ها

[1] Clathrate
[2] Guests
[3] Host
[4] Vander Waals Forces
[5] Hydrate Inhibitor Low Dosage
[6] salt Inhibitors
[7] Thermodynamic Inhibitors
[8] Kinetic Inhibitors
[9] Anti-Agglomeration Inhibitors