فصلنامه رهیافتی در مدیریت نفت و گاز
دوره ۴، شماره ۱ (پیاپی: ۲۵)، بهار ۱۴۰۲، ص. ۱۹-۱

Journal of Approach at Oil and Gas Management
Vol. 4, No.1 (Con: 25), Spr 2023, P. 1-19

https://science-journals.ir
http://rmng.science-journals.ir

تحقیق در مورد چگونگی تشکیل پدیده کف در واحدهای فرآورش گاز طبیعی

محمود زرگان

شرکت مناطق نفتخیز جنوب، شرکت بهره برداری نفت و گاز کارون

m.zargan@gmail.com

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت مقاله: زمستان ۱۴۰۱

تاریخ پذیرش مقاله: بهار ۱۴۰۲

واژگان کلیدی

گاز طبیعی

پدیده کف

شیرین سازی گاز طبیعی

آلکانوآمین و هیدرو کربن های مایع

چکیده

تشکیل پدیده کف یکی از مهمترین مشکلات موجود در واحدهای شیرین سازی گاز با آلکانوآمین ها می باشد. این پدیده به علتوجود ناخالصی های موجود رد جریان گاز غنی به برج جذب ایجاد می شود. هدف از این تحقیق در مورد چگونگی تشکیل پدیده فومینگ در واحدهای فرآورش گاز طبیعی می باشد. جهت جلوگیری از این پدیده که به دلایل مختلفی از جمله وجود هیدروکرین های مایع،ذرات اکسید آهن، آب و روغن و مواد ممانعت کننده تشکیل این پدیده که از واحدهای پایین دستی وارد می شوند، ایجاد می شود. جهت مقابله با این پدیده می توان از مواد ممعانت کننده تشکیل پدیده فومینگ که به صورت ناپیوسته به جریان آمین تمیز ورودی به برج جذب و به صورت ناپیوسته تزریق می شود، استفاده نمود.

شبکه‌ی توزیع همواره با عدم قطعیت‌هایی نظیر تغییر بار و نوسان در توان خروجی توربین‌های

نحوه ارجاع به این مقاله:

م. زرگان، تحقیق در مورد چگونگی تشکیل پدیده کف در واحدهای فرآورش گاز طبیعی، فصلنامه رهیافتی در مدیریت نفت و گاز، دوره ۴، شماره ۱، ص۱-۱۹، بهار ۱۴۰۱.

۱- مقدمه

امروزه در صنعت گاز از انواع مختلف حلال های آمینی در جداسازی گازهای اسیدی به منظور جذب آنها به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند (۱). یکی از مهمترین پدیده یی که در برج جذب هنگام عملیات شیرین سازی گاز طبیعی اتفاق می افتد و باعث پایین آمدن بازده در برج جذب، افزایش زیاد مصرف و تزریق حلال آمین و نیز ایجاد اختلاف فشار در برج جذب گاز می شود، پدیده فومینگ است (۲). پدیده کف کردن آمین در حضور مواد هیدروکربنی مایع و سنگین، مواد شیمیایی حاصل از تزریق در جریانات گازی پایین دستی و نیز وجود گریس و روغن ناشی از نشت ادوات و تجهیزات فرآیندی همراه با گاز ورودی بوجود می آید (۳).

یکی از دلایل اصلی ایجاد کف آمین، ورود مایعات هیدروکربنی به برج جذب آمین است. هنگامی که مایعات هیدروکربنی وارد برج جذب آمین می شوند، در محلول آمین بسیار حل می شوند و کشش سطحی محلول آبی را کاهش می دهند. سپس کاهش کشش سطحی به ایجاد حباب‌های گاز در محلول آمین کمک می‌کند و در نتیجه کف می‌کند.

وجود ناخالصی های همراه با گاز ورودی و آلوده شدن تزریقی به برج جذب که به منظور عاری سازی گازهای اسیدی همراه با گاز جریان طبیعی استفاده می شود،باعث ایجاد پدیده فومینگ در برج جذب شده که در این حالت جهت کنترل سیستم فرآیندی مقداری از گاز ترش ورودی به واحدهای گاز به مشعل پرفشار هدایت می شود که در حالت باعث آلودگی محیط زیست می شود، که ادامه این حالت همراه با توقف عملیات شیرین سازی گاز طبیعی خواهد بود. بنابراین جهت مقابله با پدیده ی کف از آنتی فوم استفاده می شود. در حال حاضر حدود ۷۰ تن ضد کف سالانه در کشور به منظور مقابله با این پدیده در پالایشگاه های گازی کشور مصرف می شود که خود اهمیت مقابله با پدیه فومینگ در واحدهای گازی را مشخص می کند.

کف کردن یکی از مشکلات معروفی است که به طور گسترده در کارخانه های تصفیه گاز و فرآیند جذب گاز در نتیجه فرآیند استفاده از محلول های آبی آلکانول آمین با آن مواجه می شود. کف کردن به طور منفی دیده می شود زیرا وجود آن منجر به اثرات جدی بر کارخانه صنعتی مانند از دست دادن ظرفیت جذب، کاهش سطح انتقال جرم و راندمان انتقال محلول آمین به کارخانه پایین دستی می شود(٤) . بر اساس تجربه

کارخانه، کف کردن معمولاً در حین راه اندازی و کارکرد کارخانه در جاذب و احیا کننده اتفاق مـی افتد.بـه طور کلی، کف کردن توسط آلاینده های شیمیایی مختلف مانند جامدات معلق، هیـدروکربن هـای متـراکم، محصولات تخریب آمین، مواد خارجی ناشی از بازدارنده های خوردگی، چربی یا آلاینـده هـای موجـود در آب، ذرات ریز مانند سولفید آهن و افزودنی های حاوی مواد شیمیایی فعال سطحی ایجاد می شود.(۵) .

استفاده از محلول‌های آمینی برای حذف گازهای اسیدی مانند دی‌اکسید کربن (CO2) و سـولفید هیـدروژن (H_2S) از گاز طبیعی رایج‌ترین روش است اما در این فرآیند مشکلات عملیاتی ناشی از کف کـردن بوجـود می آید. کف کردن می تواند منجر به ورود مایع به تجهیزات فرآیندی پایین دست شود و ممکن است منجر به وضعیتی شود که در آن مشخصات فرآیند برای گازهای اسیدی برآورده نشود. آلکانول آمین هـا بـه طـور کلی بر تجهیزات فرآیند پایین دست تأثیر منفی دارند و از دست دادن آمین ها تأثیر منفی بر سلامت، ایمنـی و محیط زیست (HSE) دارد. عوامل کاهنده کف اغلب برای کاهش خطر ایجاد کف شدید در واحـد آمـین استفاده می شود(٦) .

۲- پدیده فومینگ

فوم شامل حباب های گازی است که در یک محیط مایع پراکنده شده اند. جاذبه لایه مایع بین حباب هـا را پیش می برد تا تخلیه شود و مناطق مرزی لایه ای را تشکیل دهد. مایع از ناحیـه لایـه‌ای بـه سـمت ناحیـه مرزی تخلیه می‌شود، به دلیل اختلاف فشار و نیروی کشش چسبناک حجیم، غلظت سـطح سـورفکتانت در مرز بین مایع و گاز بیشتر از منطقه لایه‌ای مجاور سطح حبـاب اسـت(۷) .ایـن پدیـده هنگـام ترکیـب مـواد شیمیایی، روغن، گریس و سایر هیدروکربن های سنگین موجود در جریان گاز طبیعی با محلول آمین که بـه منظور جداسازی گازهای ترش در برج جذب اتفاق می افتد (۸).

۱-۲- فرمولاسیون فوم ها

پراکندگی یا فوم گاز یا مایع شامل حباب های گاز است که توسط لایه های مایع جـدا شـده انـد. بـه دلیـل تفاوت چگالی قابل توجه بین حباب‌های گاز و محیط، سیستم به سرعت به دو لایه با حباب‌های گاز که بـه سمت بالا می‌روند، جدا می‌شود، که ممکن است برای تشکیل سـاختارهای چنـد وجهـی تغییـر شـکل داده شود.در مواردی که به فوم پایدار نیاز است، به عنوان مثال فوم تولید شده در فوم آتش نشانی را می‌توان ارائه کرد. با این حال، در بسیاری از سیستم های صنعتی، تشکیل کف نامطلوب است، به عنوان مثال در پراکندگی

پودرها در مایعات. در این مورد، عوامل بازدارنده کف (ضد کف) مورد نیاز است.

مایعات خالص نمی توانند کف کنند مگر اینکه یک ماده فعال سطحی، عمدتا یک سورفکتانت، وجود داشته باشد. هنگامی که یک حباب گاز به زیر سطح یک مایع وارد می شود، به محض تخلیه مایع تقریبا بلافاصله می ترکد. با محلول‌های سورفکتانت رقیق، وقتی سطح مشترک مایع و هوا گسترش می‌یابد و تعادل در سطح مختل می‌شود، یک نیروی واسطه ایجاد می‌شود که سعی می‌کند تعادل را برقرار کند.

نیروی بازیابی از اثر گیبس–مارانگونی ناشی می شود.در نتیجه وجود گرادیان های کشش سطحی $d\gamma$ (به دلیل پوشش ناقص لایه توسط سورفکتانت)، یک الاستیسیته اتساع کننده ε تولید می شود (کشسانی گیبس). این گرادیان کشش سطحی جریان مولکول‌های سورفکتانت را از توده به سطح مشترک القا می‌کند و این مولکول‌ها مایع را با خود حمل می‌کنند (اثر مارانگونی). اثر گیبس–مارانگونی از نازک شدن و به هم خوردن لایه مایع بین حباب‌های هوا که این عمل باعث تثبیت کف می شود.چندین ماده کف کننده فعال سطحی مشخص وجود دارند به عنوان مثال، سورفکتانت های یونی، غیر یونی و دو قطبی، پلیمرها (سورفکتانت های پلیمری).

ذراتی که در فصل مشترک هوا و محلول جمع می شوند نیز می توانند کف را تثبیت کنند. در برخی موارد، کاتیون ها یا آنیون های جذب شده از نمک های معدنی نیز ممکن است حباب های کف را تثبیت کنند. در برخی موارد، کاتیون ها یا آنیون های جذب شده از نمک های معدنی نیز ممکن است حباب های کف را تثبیت کنند. بسیاری از سورفکتانت ها می توانند در غلظت های بسیار کم باعث ایجاد کف شوند(به اندازه کم $mol\ dm^{-3}$ ۱۰^{۹}).

۱-۱-۲ تقیسم بندی فوم ها از نظر جنبشی

از نظر جنبشی، فوم‌ها را می‌توان به دو نوع اصلی طبقه‌بندی کرد:

۱. فوم‌های ناپایدار، گذرا (طول عمر ثانیه)
۲. فوم‌های فراپایدار یا دائمی (طول عمر چند روز یا ساعت)(۹) .

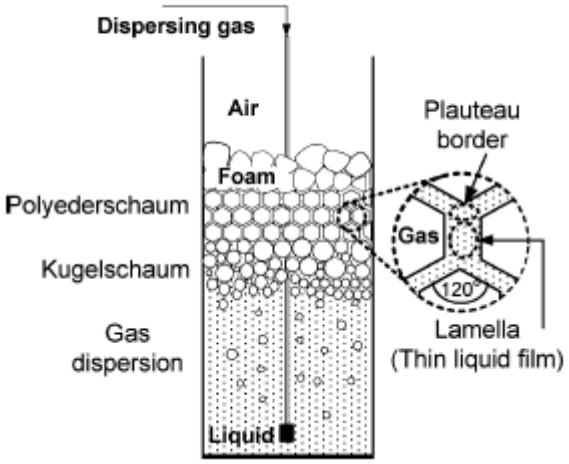
۲-۲- ویژگی های فوم

به طور کلی، فوم به عنوان یک سیستم کلوئیدی با همگرایی تجمع حباب های گاز که در یک مایع پراکنده می شوند وجود دارد. شکاف بین هر حباب توسط یک لایه مایع باریک محکم جدا می شود که به آن لاملا[۱]

[۱] lamella

می گویند. در واقع، فوم‌های تولید شده را می‌توان به دو دسته Kugelschaum و Polyederschaum طبقه‌بندی کرد که به کسر گاز و مایع بستگی دارند.

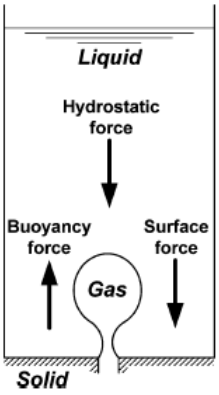
Kugelschaum به عنوان فوم کروی شکل با قطر لاملا بین حباب های گاز مشابه قطر حباب های گاز تعریف می شود. این نوع فوم ها در کنار سطح مایع دیده می شوند و کسر مایع بیشتری دارند. Polyederschaum گونه ای از Kugelschaum است که به شکل چند وجهی تبدیل می شود. این زمانی اتفاق می افتد که مقدار مایع در لایه به دلیل کاهش مقدار آن کاهش می یابد. سپس بین Kugelschaum و فاز گاز قرار گرفت و در معرض ادغام کف قرار می گیرد.(شکل ۲-۱) مشخصات فوم را بر اساس معیارهای کسر گاز و مایع نشان می دهد.



شکل ۲-۱ خصوصیات فوم بر اساس معیارهای کسر گاز و مایع

۳-۲- مکانیزم فوم

به منظور تشکیل کف، گاز از طریق یک دیفیوزر به مایع وارد می شود. (شکل ۲-۲) سه نیروی اصلی موثر بر تشکیل حباب را نشان می دهد.



شکل ۲–۲ سه نیروی اصلی موثر بر تشکیل حباب

از شکل نشان می دهد که نیروی شناوری، سطحی و هیدرواستاتیکی مهمترین معیارها در تشکیل کف هستند. کف زمانی شروع می شود که یک حباب از دیفیوزر توسط مایع حجیم در نتیجه نیروی شناوری ایجاد شده به سمت بالا بالا می رود. می توان آن را تابعی از تفاوت چگالی بین مایع و گاز، حجم حباب و شتاب گرانشی به عنوان معادله زیر نشان داد(۲–۱).

$$F_{buoy} = \rho V_{bub} g \qquad ۱–۲$$

برای اطمینان از خروج حباب از دیفیوزر، که نیروی شناوری اجباری است بر نیروی هیدرواستاتیک و نیروی سطحی که بین کشش سطحی محلول مایع و محیط مویرگی ایجاد می‌شود غلبه کند(۲–۲).

$$F_{surf} = \gamma L \qquad ۲–۲$$

F_{buoy} نیروی شناوری

F_{surf} نیروی سطحی

ρ تفاوت چگالی مایع و گاز

V_{bub} حجم حباب

g شتاب گرانشی

γ کشش سطحی محلول مایع

L محیط مویرگی

پس از اینکه فوم ها در داخل سیستم تولید می شوند، در نهایت فرآیند نازک شدن را نشان می دهند که ناشی از ادغام کف و پارگی کف است. هنگامی که این سه حباب به یکدیگر متصل می شوند، یک مرز آبی با مقعر سه لاملا به حباب هایی با زاویه ۱۲۰ درجه ایجاد می شود که به ۱۰۹ درجه کاهش یافته است. این

زمانی اتفاق می افتد که چهار حباب در یک مرز آبی به هم متصل می شوند.

همچنین یک سیستم چند وجهی از حباب ها تولید می شود و مایع را قادر می سازد تا در ساختار یک مرز آبی جریان یابد. پس از تغییر حباب های کوچکتر به حباب های بزرگتر، رسیدن نامتناسب یا استوالد به وضوح قابل مشاهده است. وجود کشش سطحی از بازآرایی لاملا که منجر به گرادیان فشار فشار در سمت مقعر و محدب می شود. این گرادیان فشاری که ایجاد می شود، فشار مویرگی نامیده می شود. به دلیل افزایش نیروی مویرگی، مایع سپس از جریان به لاملا ها (جریان مویرگی یا جریان لاپلاس) جریان می یابد.

٤-۲- پایداری کف

به طور طبیعی، سه اندازه گیری برای ناپایداری کف وجود دارد که عبارتند از نازک شدن، ادغام و پارگی. تمام این ناپایداری ها باعث کاهش سطح و انرژی آزاد سطح می شود که به عنوان یک ویژگی منفی برای پایداری کف نشان داده می شود. این ناپایداری تحت تأثیر الاستیسیته سطحی، اثر مارانگونی، ویسکوزیته سطحی و توده ای، نیروی کولمبیک[۱] دافعه و نیروی گرانشی قرار دارند. به طور کلی، کشش سطح (E) پارامتری است که نشان دهنده توانایی سطح برای حفظ یک فرآیند نازک شدن در نتیجه گرادیان کشش سطحی است. می توان آن را به صورت تغییر در کشش سطحی با توجه به تغییر در سطح (A) بیان کرد(۲-۳).

$$E = ۲ \left(d\gamma / dA\right) \qquad ۲-۳$$

E کشش سطحی

A سطح

به دلیل پراکندگی گاز، یک گرادیان کشش سطحی بین سطح کشیده ایجاد می شود و در معرض انبساط و جمع شدگی شدید قرار می گیرد. در طول این فعالیت، الاستیسیته سطح باید این گرادیان را توسط نیروهای ویسکوز اعمال شده متعادل کند تا مایع پوشانده شده را به دلیل خود انقباض سطوح، از ناحیه کشیده به بیرون جریان پیدا کند. در نتیجه، ناحیه کشیده ضخیم تر می شود و پایداری کف بهبود می یابد. این مکانیسم به عنوان اثر مارانگونی شناخته می شود.

[۱] Coulombic force

علاوه بر این، ویسکوزیته حجیم و ویسکوزیته سطح نیز در پایداری فوم نقش دارد. در واقع، ویسکوزیته توده ای به عنوان ویسکوزیته مایع در سطح مشترک بین حباب های گاز و مایع در لاملا تعریف می شود. با این حال، ویسکوزیته سطح اغلب بالاتر از ویسکوزیته توده ای است و مشاهده می شود که مستقیما با افزایش ویسکوزیته حجیم افزایش می یابد. ویسکوزیته حجیم بالاتر مطلوب تر است زیرا همیشه در زیر آبی تولید شده را به دلیل نیروی گرانشی کاهش می دهد.

اما ویسکوزیته توده ای بیش از حد باعث از بین رفتن کشش سطح در نتیجه کشش سطحی بسیار بالا می شود. این به این دلیل است که یک محیط سطحی با مقدار کمی تنش خارجی به راحتی حرکت می کند. این به نوبه خود باعث تشکیل یک جامد مانند در ویسکوزیته سطحی بالا می شود و پایداری کف را کاهش می دهد. سایر تنش های خارجی نیز می تواند بر پایداری فوم تأثیر بگذارد. هنگامی که نیروهای کولمبی می توانند زیر آبی گرانشی را کاهش دهند و همچنین به روش های مخالف، این را می توان مشاهده کرد(۱۰).

۳- اقدامات کف زدایی

امروزه روش های مختلفی جهت کاهش فومینگ در واحدهای شیرین سازی پیشنهاد شده است که می توان به ممانعت از ورود ناخالصی ها و آلودگی های مختلف هیدروکربوری به درون محلول آمین تزریقی به برج جذب، فیلتراسیون در واحد شیرین سازی گاز طبیعی و نیز جلوگیری از گرفتگی در مبدل ها اشاره نمود. روش های کاربردی عنوان شده به میزان استفاده از ضد کف در جلوگیری از تشکیل پدیده فومینگ در محلول آمین موثر نمی باشند.ساختار کف بدین صورت است که حبابهای مایع، مولکول های گازی را احاطه می کنند. مواد ضد کف به دلیل نازک بودن سطح های جدا کننده ی حبابهای مایع مجاور هم، آنها را مورد هدف قرار می دهد.

۳-۱- عملکرد ضدکف

مواد ضد کف به عوامل سطحی فعال، خواص شیمیایی محلول کاربردی، شرایط عملیاتی فرآیند مورد استفاده وابسته می باشد.

۳-۲- تقسیم بندی ضد کف ها

ضد کف های مورد استفاده در فرآیند شیرین سازی گاز طبیعی به سه گروه تقسیم بندی می شوند که شامل موارد زیر می باشند:

۱. روغن های غیر قطبی مانند مواد معدنی و سیلیکون ها
۲. روغن های قطبی مانند اسیدهای چرب، الکل ها، الکیل آمیدها و الکیل آمین ها

۳. ناخالصی های جامد غیر سازگار با آب

سیلیکون که به عنوان ماده ی ضد کف در صنایع نفت و گاز در واحدهای شیرین سازی گاز و نفت مورد استفاده قرار می گیرد ساختار آب گریزی دارد و برای سیالات غیر آبی مانند نفت گزینه ی مناسبی می باشد. جنس ضد کف های سیلیکونی، پلیمرهایی می باشند که در آنها استخلافات سیلیکون که بیشتر از پلی دی متیل سیلوکسان است، تشکیل شده اند. در آنتی فوم های با پایه ی الکل از مقدار بسیار زیادی الکل جهت جلوگیری از ایجاد پدیده ی کف در سالات آبی استفاده می شود. از ترکیب ضد کف هایی مانند SAG ۷۱۳۳ ، SAG 8200 با پلی پروپیلن گلایکول، گزارشات متعددی مبنی بر جلوگیری از تشکیل پدیده کف و عملکرد مناسب آنها در محلول های آمین آمده است.

آنتی فوم های بر پایه ی سیلیکونی مثل SAG 7133 و SAG 220 مطابق عملکرد آنها، گزینه ی مناسبی جهت کنترل فومینگ در واحدهای شیرین سازی گاز طبیعی با حلال های آمین می باشند. اما استفاده از این نوع ضد کف ها به مقدار بسیار کمی در مقایسه با سایر آنتی فوم ها جهت کنترل کف می باشد.از دیگر مزایایی این نوع ضد کف ها می توان به پایداری در مقابل گرما، استفاده و کاربرد آن ساده و نیز مقاومت بالا اشاره کرد.

۳-۳- راهکارهای کاهش مصرف ضد کف

برای کاهش مصرف آنتی فوم ها در واحدهای شیرین سازی گاز طبیعی با استفاده از محلو لهای آمین توصیه ها و راهکارهای عملیاتی وجود دارد. دلیل اصلی ارائه این راهکارها را می توان وجود ضد کف در محلول آمین که نتیجه ی آن کاهش بازدهی فرآیند جداسازی گازهای اسیدی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن می باشد.بنابراین می توان با کنترل شرایط عملیاتی مختلف از جمله غلظت آمین تزریقی به ستون جذب، دبی گاز غنی و نیز دمای آمین و گاز ورودی به برج جذب از ایجاد پدیده ی کف جلوگیری و یا میزان فومینگ را کاهش داد (۲).

٤-۳- عوامل ایجاد کف

از جمله ی مهمترین عوامل ایجاد پدیده ی کف در واحدهای گازی می توان به موارد ذیر اشاره کرد:

۱. وجود ذرات معلق ریز جامد در محلول آمین

۲. وجود اسیدهای آلی در جریان گاز طبیعی ترش ورودی
۳. تزریق مواد مختلف بازدارنده ی خوردگی در چاههای نفت و گاز
٤. وجود هیدروکربن های محلول در آمین
۵. محصولات ناشی از فساد آمین نظیر تیوسولفات ها و اسیدهای فرار
٦. گریس های با پایه صابونی مورد استفاده در شیرها و سایر تجهیزات پالایشگاه

٤- مشکلات ناشی از پدیده ی کف در واحد شیرین سازی گاز

مشکلات ناشی از پدیده ی کف در واحد شیرین سازی گاز باعث تعویض فلیترهای آمین، هدر رفت و از بین رفتن محلول آمین و نیز خارج شدن واحد عملیاتی شیرین سازی گاز بدون برنامه ریزی قبلی را به همراه خواهد داشت. تمامی موارد عنوان شده به دلیل متعددی از جمله وجود ذرات ریز جامد مانند اکسید آهن، کیفیت نامناسب آمین مورد استفاده جهت عملیات جذب و وجود هیدروکربن های مایع در جریان گاز ترش می باشد که هزینه های اقتصادی طرح شیرین سازی گاز را بالا می برد. جهت جلوگیری از تشکیل پدیده ی فومینگ در سیستم جذب گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی می توان به تزریق پیوسته ی ضدکف اشاره کرد (۱۱).

۱-٤- پدیده کف کردن در برج جذب

شیرین سازی گاز ترش توسط محلول های آبی آلکانوآمین در برج های جذب انجام می شود. انتقال جرم بین محلول و گاز ترش در این ظرف انجام می شود. ظرف حاوی چند سینی است که برای تولید کف با حباب کردن شدید گاز از طریق محلول تصفیه شده طراحی شده اند.دیواره های حباب در کف به عنوان منطقه انتقال جرم برای حذف آلاینده های گازی عمل می کنند.

حباب های کف آنقدر سریع می شکنند که مایع تصفیه شده قبل از اینکه جریان گاز محدود شود به سینی بعدی در ستون منتقل شود. اگر زمان جداسازی گاز/مایع افزایش یابد، کف در فضای بخار سینی باقی می ماند و جریان گاز محدود می شود. این محدودیت هیدرولیکی به عنوان فشار تفاضلی در بالا و پایین کف در فضای بخار تشخیص داده می شود. این حالت به عنوان کف کردن محلول توصیف می شود. انواع آلاینده های محلول و شرایط عملیاتی می توانند باعث تثبیت کف به کف شوند(۱۲) .

حذف گاز اسیدی از فرآوری گاز طبیعی فرآیند مهمی است که در آن گازهای اسیدی مانند دی اکسید کربن (CO_2)، سولفید هیدروژن (H_2S)، مرکاپتان ها (R-SH) و سولفید کربونیل (COS) حذف می شوند. فرآیند جذب مبتنی بر آلکانول آمین ها رایج ترین روش برای حذف CO_2 و H_2S است. برخی از انواع رایج

آلکانول آمین ها عبارتند از: مونو اتانول آمین (MEA)، دی اتانول آمین (DEA)، متیل دی اتانول آمین (MDEA) و پیپرازین (PZ).

با این حال، استفاده از حلال های مبتنی بر آمین دارای معایبی است که در آن تجزیه آمین به آلاینده هایی است که می تواند باعث ایجاد کف در محلول آلکانول آمین شود. تشکیل کف در فرآیند جذب یکی از مشکلات اصلی است که معمولا در کارخانه های تصفیه گاز رخ می دهد. فوم ها از حضور ناخالصی های مختلفی که به سیستم جذب وارد می شوند، تولید می شوند. برخی از ناخالصی‌های اصلی در فرآیند شیرین‌سازی گاز اسیدی وجود آلاینده‌ها و محصولات تخریبی مانند هیدروکربن مایع متراکم، جامدات معلق، اسیدهای آلی و نمک‌های پایدار در برابر حرارت است.

وجود محصولات تخریب کشش سطحی محلول آمین را کاهش می دهد. حباب های گاز با نیروی شناوری به سطح حلال مایع بالا می روند. یک لایه نازک از فیلم الاستیک در اطراف حباب‌های گاز، آنها را با افزایش حباب‌های گاز به بالای ستون جذب، تثبیت می‌کند. این فرآیند باعث ایجاد کف در فرآیند جذب می شود.

تشکیل فوم پدیده ای نامطلوب است، زیرا باعث ایجاد سیل در ستون جذب، کاهش عملکرد فرآیند، انتقال حلال به تاسیسات پایین دست، بازسازی ناقص حلال، تغییر فشار در ستون و کاهش راندمان جذب می شود. بنابراین برای کاهش اثر کف کردن، آنتی فوم به سیستم جذب اضافه می شود. افزودن ضد کف به عنوان یک راه سریع و موثر برای کاهش تشکیل کف و همچنین از بین بردن تشکیل کف موجود است. بر خلاف روش های مکانیکی کنترل فوم که استفاده از آنها پیچیده است و انرژی الکتریکی زیادی مصرف می کند، استفاده از مواد ضد کف ساده، مقرون به صرفه است و بر فرآیند جذب مداوم تأثیر نمی گذارد.

۵- طبقه بندی آنتی فوم ها

سه طبقه بندی از آنتی فوم ها وجود دارد که معمولا در سیستم حذف گازهای اسیدی استفاده می شوند.

۱. ضد کف غیر قطبی
۲. ضد کف قطبی
۳. ضد کف پایه جامد

جدول ۵–۱ انواع آنتی فوم ها را در سیستم حذف گاز اسیدی توضیح می دهد. آنها معمولا به عنوان روغن، ترکیب جامد آبگریز یا مخلوطی از هر دو ترکیب از قبل به یک سیستم کف اضافه می شوند.

جدول ۵–۱ انواع آنتی فوم ها در سیستم حذف گاز اسیدی

طبقه بندی	انواع آنتی فوم
آنتی فوم غیر قطبی	• روغن های معدنی • روغن های سیلیکونی • الکل چرب • آلکیل آمیدها • آلکیل آمین ها
آنتی فوم قطبی	• پلی پروپیلن گلیکول • پلی آلکیلن گلیکول • دود سیلیس
آنتی فوم پایه جامد	• سیلیس تصفیه شده • اکسید آلومینیوم

٦- تمایل به کف در محلول های آمین

اخیرا مطالعات زیادی در مورد رفتار کف کردن در سیستم های حذف گاز اسیدی مورد مطالعه قرار گرفته است. این کارها برای نشان دادن اینکه کف کردن مسئله ای است که باید به آن پرداخته شود بسیار مهم است. این مطالعات همچنین بر اهمیت روش جلوگیری از کف، به ویژه با استفاده از عوامل شیمیایی ضد کف تأکید می کند. بنابراین، کنترل فوم یک اقدام مهم است که باید به منظور کاهش تشکیل کف به کار گرفته شود.

۷- مکانیسم ضد کف

مکانیسم ضد کف را می توان در دو فرآیند که وارد ضریب انتشار (S) (E) می شوند، توصیف کرد. این ضرایب به صورت زیر تعریف می شوند(۷–۱)(۷–۲):

$$E = \sigma_F + \sigma_{FD} + \sigma_D \qquad ۱–۷$$

$$S = \sigma_F + \sigma_{FD} + \sigma_D \qquad ۲–۷$$

σ_F کشش سطحی محیط کف

σ_{FD} کشش سطحی محیط کف کننده/ضد

کف

σ_D کشش سطحی ضد کف

ضریب ورود مثبت (E) به قطرات ضد کف اجازه می دهد تا وارد لایه فوم حباب ها شوند. هنگامی که قطره ضد کف وارد لایه فوم می شود، پخش شدن (S) قطره به دنبال آن خواهد بود که در نتیجه مایع را از قطره ضد کف خارج می کند. تخلیه مایع باعث کاهش کشش سطحی فیلم فوم و در نهایت پاره شدن آن می شود.

۱-۷- شرایط لازم برای ضد کف

اساسا سه شرط مهم برای ضد کف وجود دارد:

۱. نامحلول بودن در محلول کف
۲. توانایی پراکندگی به قطرات کوچک
۳. و کشش سطحی پایین برای داشتن ضریب ورود و پخش مثبت.

بیشتر کف‌زداها کشش سطحی پایینی در حدود $۲۰ - ۳۰ \, Nm^{-1}$ دارند که به آنها امکان می‌دهد به صورت قطرات ریز پراکنده شوند و وارد لایه فوم فوم شوند. تفاوت در کشش سطحی ناشی از پخش شدن قطرات ریز در سرتاسر محیط کف باعث بی ثباتی و پاره شدن لایه فوم می شود(۱۳) .

۲-۷- مکانیسم اثر ضد کف

کف کردن در بسیاری از کارخانجات صنعتی ممکن است بازده فرآیند را کاهش دهد و باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی در تخلیه زباله شود. به همین دلیل است که افزودنی های مختلفی به نام ضد کف یا کف زدا برای کاهش حجم فوم نامطلوب در فناوری های مختلف مانند تولید خمیر و کاغذ، صنایع غذایی، رنگرزی نساجی، شیرین سازی و آبگیری گاز، تصفیه فاضلاب و بسیاری از فرآیندهای جداسازی به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند.

آنتی فوم ها یا مهارکننده های کف معمولا قبل از تشکیل کف به محلول کف اضافه می شوند و از تشکیل کف بیش از حد جلوگیری می کنند. در مقابل، کف زداها یا فوم شکن ها موادی هستند که روی فوم موجود پاشیده می شوند و هدف اصلی آنها ایجاد فروپاشی سریع کف است. فعالیت آنتی فوم به شدت به مواد

ورودی بستگی دارد، که نشان می دهد چقدر برای موجودیت های ضد کف پیش پراکنده شکافتن رابط گاز – آب و ظاهر شدن روی سطح محلول است. اما در مورد کف زداها موانع ورود کمتر اهمیت دارند زیرا کف زداها از فاز گاز وارد می شوند و هیچ مانعی برای جلوگیری از ایجاد آنها بر روی فصل مشترک گاز و آب وجود ندارد.

یک ضد کف یا ضد کف معمولی از روغن، ذرات جامد آبگریز یا مخلوطی از هر دو تشکیل شده است. روغن‌های غیرقطبی (روغن‌های معدنی، روغن‌های سیلیکون) و روغن‌های قطبی (الکل‌ها و اسیدهای چرب، آلکیل آمین‌ها، آلکیل آمیدها، تریبوتیل فسفات (TBP)، تیواترها و بسیاری دیگر با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ذره جامد می تواند غیر آلی (سیلیکا، اکسید آلومینیوم، دی اکسید تیتانیوم)، موم (به عنوان مثال استئارات منیزیم) یا پلیمری (مانند پلی آمید، پلی پروپیلن) باشد.

۳-۷- اثرات عوامل مختلف بر ضد کف

۱. ویسکوزیته: پخش فیلم تک لایه در پخش فیلم پیش ساز با سینتیک از هم گسیختگی مولکول های روغن از قطره ماکروسکوپی روغن همراه است. در ویسکوزیته بالای ضد کف برپایه روغن، جابجایی مولکول‌های روغن از روغن حجیم به مراحل محدودکننده سرعت در فرآیند پخش فیلم پیش‌ساز تبدیل می‌شود ($r \propto \mu^{1/4}$) و پل‌های روغن غیرتعادلی پویا امکان‌پذیرتر هستند، یعنی قبل از اینکه روغن حجیم فرصت پخش پیدا کند، قبل از اینکه عدسی‌هایی که پل را ایجاد می‌کنند.

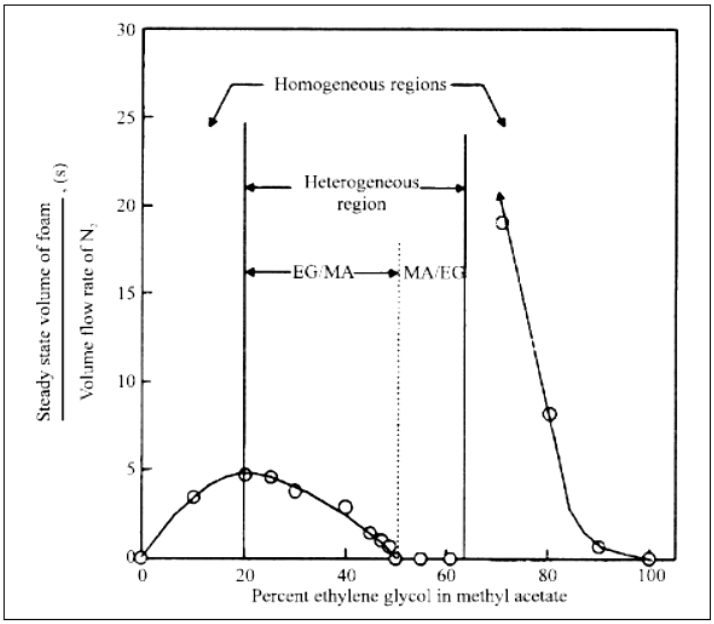
نوع پل دینامیکی زمانی می تواند ایجاد شود که زمان پل زدن و قطع شدن ترکیبی سریعتر از پخش روغن آزاد باشد، یا در سیستم هایی که رفتار خیس شدن جزئی شبه را نشان می دهند. وضعیت اول ممکن است زمانی رخ دهد که ویسکوزیته روغن نسبتا زیاد و بزرگتر از محلول سورفکتانت آبی باشد. وقتی پل‌های غیرتعادلی تشکیل می‌شوند، بهم می‌خورند و پخش شدن روغن به عنوان یک لایه پیش‌ساز در همان زمان اتفاق می‌افتد و به طور هم‌افزایی برای از بین بردن لایه‌ها عمل می‌کند.

توجه به این نکته مهم است که روغن های چسبناک بیشتر توزیع قطره ای را حفظ می کنند که با قطرات بزرگتر غنی می شود. این به دلیل نیاز انرژی زیادی است که برای تغییر شکل و شکستن روغن ویسکوزتر لازم است. از سوی دیگر، کاهش قابل توجه عملکرد ضد کف تنها با کاهش اندازه اجسام کوچک کروی ضد کف در طول زمان عمل مرتبط است، زیرا ضرایب خیس شدن (E، S و B) پس از از دست دادن عملکرد ضد فوم سیستم ها به طور قابل توجهی از مقادیر اولیه آنها تغییر نمی کند. کاهش اندازه ناشی از امولسیون شدن مداوم روغن پس از هم زدن و شکستن لایه های نازک روغنی است که روی فیلم پخش

شده اند.

۲. ذرات آبگریز: ذرات آبگریز اضافه شده به روغن، فیلم شبه امولسیون جداکننده قطرات روغن از گاز را بی ثبات می کند و مرحله مهم ورود قطره را تسریع می کند و عمق نفوذ لنزهای روغن را افزایش مـی دهد.

۳. غلظت ضد کف: کشف بروز موینگی (یعنی ایجاد فعالیت سطحی مختلف) در سیستم‌هایی که توسط مکان‌های تعریف شده مشخص در نمودارهای فازی توصیف شده‌اند، ابتدا توسط راس و نیشیکا[1]انجام شد. ویژگی این اثر، به ویژه در سیستم‌های دو جزء یا بیشتر که نمـودار فـاز آن‌هـا شـامل ناحیـه‌ای از مایعات تا حدی قابل امتزاج است، رشد تدریجی فعالیت سطحی محلول‌ها با نزدیک شدن ترکیبات آنها به مرزهای جداسازی آنها به دو فاز است. با این حال در هسته‌دهی محلول مزدوج، افزایش کف بـودن محلول‌ها، که بازتابی از فعالیت سطحی فزاینده آنهاست، با یک شکست چشمگیر تا پایداری کف صفر جایگزین می‌شود. در واقع مایع مزدوج نامحلول با کشش سطحی پایین، پس از تشکیل هسته، به عنوان یک بازدارنده کف عمل می کند (شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱ اثر Ross-Nishioka در یک سیستم دو جزئی

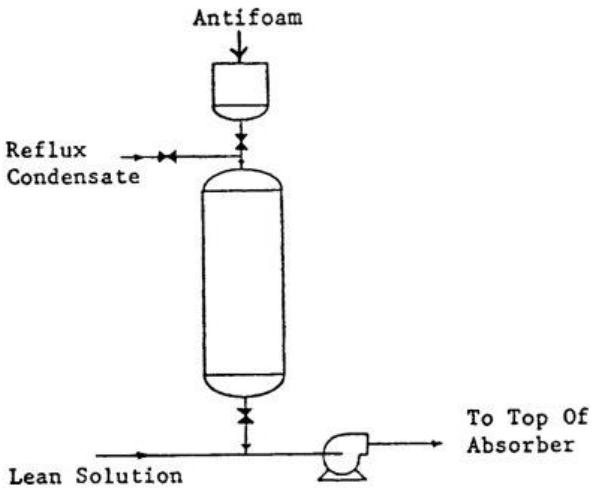
[1]Ross and Nishioka

اثر Ross-Nishioka در یک سیستم دو جزی در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد (متیل استات و اتیلن گلیکول). با نزدیک شدن محلول‌ها به مرز فاز، پایداری حباب افزایش می‌یابد تا زمانی که جداسازی فاز یک بازدارنده کف ایجاد کند.

میکروسکوپ ویدئویی از نازک شدن فیلم شبه امولسیونی در حین نزدیک شدن اجسام کوچک کروی ضد کف به رابط گاز-آب نشان داد که ذرات واقع در سطح مشترک نفت-آب بی نظمی هایی را در این سطح ایجاد می کنند که فیلم را سوراخ کرده و ورود قطرات را تسهیل می کند. افزایش حاصل در نرخ ورود قطره یکی از عوامل اصلی است که منجر به افزایش عملکرد ضد کف روغن‌های ذرات می‌شود. علاوه بر این، ذرات ویسکوزیته موثر روغن را افزایش می دهند که به جلوگیری از امولسیون شدن بیش از حد و کاهش اندازه کمک می کند(۱٤) .

٤-۷- استفاده از مواد ضد کف

کف کردن را می توان در بسیاری از موارد با افزودن بازدارنده های کف (که معمولاً ضد کف نامیده می شود) کنترل کرد. پرمصرف ترین مهارکننده های کف یا ترکیبات سیلیکونی یا الکل های با دمای جوش بالا مانند اولیل الکل یا اکتیل فنوکسی اتانول هستند. سیلیکون ها به صورت امولسیون آب و یا به صورت خالص در بازار موجود هستند. در سیستم های آمین، سیلیکون ها به طور کلی به الکل های با جوش بالا ترجیح داده می شوند. معمولاً در صورت نیاز آنتی فوم ها به صورت ناپیوسته اضافه می شوند. (شکل ۷–۲)تجهیزات معمولی برای افزودن ناپیوسته ضد کف را نشان می دهد. نقاط تزریق آنتی فوم جداگانه برای برج جذب آمین و برای احیا کننده باید در نظر گرفته شود.



شکل ۷–۲ پکیج تزریق آنتی فوم

محل تزریق آنتی فوم در برج احیا کننده آمین معمولاً در مسیر مکش پمپ رفلاکس احیا کننده می باشد، در حالی که در برج جذب آمین اغلب ضد کف در مسیر مکش پمپ های آمین سبک می باشد. با این حال، اگر فیلتر کربن در پایین دست پمپ‌های آمین سبک باشد، ممکن است لازم باشد که محل تزریق ضد کف را در پایین دست فیلتر کربن قرار داده شود و برای مخلوط کردن ضد کف با محلول آمین از شیر کنترل جریان آمین استفاده شود. همچنین می توان از پمپ تغذیه شیمیایی برای پمپاژ مستقیم ضد کف به این مکان ها استفاده کرد. اگرچه افزودن ضد کف معمولاً به صورت ناپیوسته انجام می‌شود، ممکن است در برخی شرایط لازم باشد که به طور مداوم ضد کف اضافه شود.

یک ضد کف که در یک واحد گازی به خوبی کار می کند ممکن است در واحد دیگر بی اثر باشد یا حتی باعث ایجاد کف در سیستم شیرین سازی گاز شود. همچنین، یک آنتی فوم که در گذشته عملکرد رضایت بخشی داشته است ممکن است به تدریج کارایی خود را از دست بدهد و باید با محصول دیگری جایگزین شود. هنگامی که زمان کافی جهت آزمایش نمودن ضد کف وجود داشته باشد، بهتر است که ضد کف قبل از استفاده در واحدهای شیرین سازی گاز در آزمایشگاه مناسب بودن آن برای واحد گازی مورد نظر تایید شود(۱۵) .

۵-۷- کنترل تشکیل کف در سیستم تصفیه گاز آمین

تصفیه گاز آمین، همچنین به عنوان تمیز کردن آمین، شیرین کردن گاز و حذف گاز اسیدی شناخته می شود، به گروهی از فرآیندها اطلاق می شود که از محلول های آبی آلکیل آمین های مختلف برای حذف سولفید هیدروژن (H_2S) و دی اکسید کربن (CO_2) از گازها استفاده می کنند. در حین کار یک واحد آمین، تجزیه حلال به دلیل واکنش با آلاینده هایی مانند اکسیژن، دی اکسید گوگرد و اسیدهای موجود در گاز خوراک رخ می دهد. برخی از محصولات اکسیداسیون آمین نوع سوم منجر به تعدادی مشکلات عملیاتی در واحدهای آمین می شود.تصفیه گاز با آمین ممکن است با مشکل تجزیه حلال مواجه شود. دلایل زیادی از جمله شرایطی که به آلاینده های ورودی اجازه می دهد، وجود دارند.

۸- نتیجه گیری:

منابع:

۱. بررسی اقتصادی و بهینه سازی اثر دمای آمین غنی ورودی به برج احیا بر عملکرد واحد شیرین سازی گاز با حلال.

سالوکی, مهدی کولیوند, و غیره. ۱۳۹۸, نشریه مهندسی منابع معدنی.دوره چهارم،شماره یک, ص. ۵۷-۴۵.

۲. بررسی پدیده کف در برج جذب پالایشگاه گاز با روش بررسی سطح پاسخ و تعیین موثرترین ضد کف. کیخاونی, توان, ساده میرینژاد, مجید و توکل مقدم, مریم. ۱۳۹۷, پژوهش نفت، شماره ۹۹, ص. ۱۲۷-۱۱۶.

۳. بررسی چند شاخه ای شدن جریان آمین بر کاهش دمای بیشینه برج جذب پالایشگاه فجر جم جهت کنترل خوردگی. ایراندوست, عبدالله, زارع علی آبادی, حسن و ساعی مقدم, مجتبی. ۱۳۹۹, پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر، دوره ٤، شماره ۲, ص. ۱۱۷-۱۰۷.

٤. □□□□□□ □□□□□□□ □□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□□, □□□□□□□ □□□□□□□□□□□. □□□□□□□□, □□□□□□□□□ □., □□ al. 2010, International Journal of Greenhouse Gas Control,Volume 4, Issue 2, pp. 119-1۲٤.

٥. □□□□□□□□ □□ □□□□□□□□ □□□□□□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□ □□□□ □□۲ □□□□□□□□. □□□□□, □□, □□□□□□□□, Stephanie A. and Rochelle, Gary T. 2011, International Journal of Greenhouse Gas Control,Volume 5, Issue 2, pp. 381-386.

٦. □□ □□□□□□□□□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□ □□ □□□□□ □□□□□□□□□□ □□ □□□□ □□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□ Process. Hashemi Shahraki, Bahram and Fatemi, Mahmod. 2018, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 7, No. 4, pp. 79-89.

۷. □□□□□ □□□□□□-Stabilization by Polymer Microrods. Alargova, R.G, et al. 2004, Langmuir 20, pp. ۱۰۳۷۱-۱۰۳۷٤.

۸. □□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□ □□ □ □□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□□□□ □□ □□□□ Solubility and Selectivity for Light Hydrocarbons (CH4, C2H6) and Acid Gases (CO2 and H2S) at ۲۹۸□۳۵۳□. □□□□□□□□□, □□□□, □□ □□. ۲۰۱۹, □□□□□□□□ □□ □□□□□□□□□ □ □□□□□□□□□□□□□ ،٦٤, □□. ٥٥٦-٥٤٥,

۹. □□□□□□□, □□□□□□□□ □. □□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□ □□□□□□□□□□□□□ □□□□□□,□□□□□□□ ۲. □□□□□□□/□□□□□□□/□□□□□□□ : De Gruyter, 2018.

۱۰. □□□□ □□□□□□□, □□□□□□ □□□□□□. □□□□□□□□ □□□□□□□□□□ □□ □□ □□□□□□□□ □□□□□□□□□ □□ □□ □-Methyldiethanolamine (Mdea) And Aqueous Solution of Piperazine (Pz)-N-Methyldiethanolamine (Mdea) For The Carbon Dioxide Removal. Malaysia Pahang : Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering Universiti Malaysia Pahang, 2014.

۱۱. روش های حذف فومینگ در برج جذب با حلال آمین در شیرین سازی گاز طبیعی. رفیعی شادان, امیر, و غیره. تهران : انجمن مهندسی گاز ایران, ۱۳۹۹. دومین کنفرانس بین المللی فناوری های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی.

۱۲. □□ □□□□□□□□□□□□□□ □□□□ □□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□ □□ □□□□ □□□□□□□□□□ □□□ □□□□ □□□□ □□□ □□□□□□□□□□□□ Process. Fatemi, Mahmod and Hashemi Shahraki, Bahram. 2018, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 7, No 4, pp. 79-89.

۱۳. □□□□ □□□ □□□□□□□□□ □□□□□□□□□ □□ □□□□ □□ □□□□-PZ Solution in the Presence of Different Degradation Products for CO2 Absorption Process. Li Shien Ng, Eileen, et al. 2023, Sustainability,15, ۱۶۰۸, □□. ۱-۲۰.

۱٤. □□□ □□□□□□□□□□ □□ □□□□□□□ □□ □□□□□□□□□□,□□□□□□□ ٥ , □□□□□□ ٦. □□□□□□□□□, □□□□□□□, □□□□□□□□□□, Mohammad A. and Vatani, Ali. 2005, Applied Sciences, pp. 1122-1۱۲۹.

۱٥. □□□□, □□□□□□□ □ □□□ □□□□□□□□, □□□□□□□□. □□□ □□□□□□□□□□□□□□ (□□□□□□ □□□□□□□□). □.□. : Elsevier, 20۱۷.