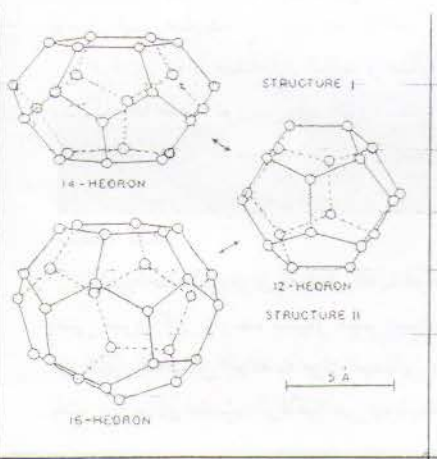
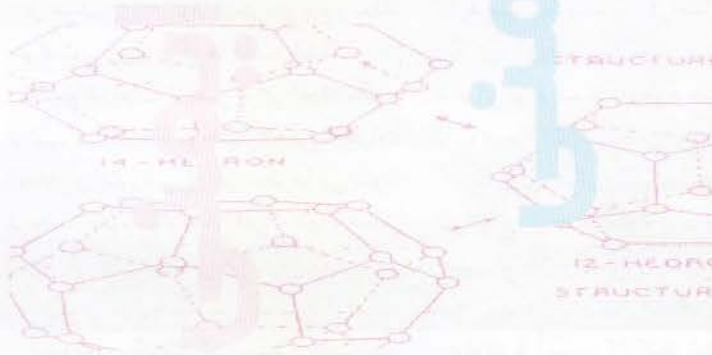




# هیدرات و ایمنی

مهندس حسین شیخ زاده HSE شرکت ملی نفت ایران

در درون هیدراتهای گازی، مولکولهای گاز توسط نیروی واندروالس در محیط شبکه کریستالی مولکولهای آب نگهداری می شوند. شکل (۱) شمایی از شبکه هیدرات گاز طبیعی را نشان می دهد.



شکل (۱). شبکه های هیدرات گازی

هیدراتهای گازی می توانند به یکی از دو ساختار I و II کریستالیزه شوند. مولکولهای آب به خاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی، با به وجود آوردن حفره هایی، تشکیل یک ساختمان شبه شبکه ای می دهند. این ساختمان شبکه ای که به عنوان شبکه هیدرات خالی نامیده می شود ناپایدار بوده و در حضور اجزاء گاز طبیعی با قطره های مولکولی کوچکتر

پشت موانعی نظیر خمها یا شیرها (Valves) جمع شده و نهایتاً خط لوله را مسدود و حتی سبب ترکیدن آنها می شود.

در سیستم های آب. هیدروکربن به دانستن دو مطلب مهم زیر نیاز داریم:

الف) میزان آب اشباع موجود در گاز طبیعی  
ب) پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات  
رابطه تعادلی آب و گاز و هیدرات که تحت تاثیر دما و فشار هستند:



هیدراتهای گازی را می توان جزء خانواده کلاتریتها (Clathrates) محسوب نمود. کلاتریتها جامداتی هستند که از دو جزء تشکیل شده اند:

(۱) مولکولهای میهمان (Guest)

(۲) مولکولهای میزبان (Host)

جمهوری اسلامی ایران با داشتن بیش از ۱۴ درصد منابع گاز طبیعی جهان، از نظر حجم برخوردار از گاز طبیعی، دارای مقام دوم است. در مجموعه ای از فرآیندهای موجود در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی امکان تشکیل هیدراتها وجود دارد که این پدیده باعث گرفتگی خطوط لوله و دستگاهها می شود و به تبع آن انفجار در مسیر و در پشت شیرهای کنترل رخ داده و بعضاً متاسفانه موجب تلفات جانی و مالی قابل ملاحظه ای می گردد.

پایین آمدن دما در فصل های پاییز و زمستان و یا افت فشار، سبب بروز پدیده ای به نام Hydrate Formation در خطوط لوله انتقال گاز می شود.

هیدرات، جامدی شبیه برف نرم است که در

جزء مولی آب در مایع را می توان یک فرض کرد. زیرا فازهای مایع را در همدیگر نامحلول در نظر می گیریم. جزء مولی آب در فاز بخار (حالت گاز ایده آل، اعتبار تا ۴۰۰ kpa، ۶۰۰ psia)

$$y_w = P_v / p_t \quad (2)$$

با دانستن میزان آب در نقاط مختلف سیستم، اهداف زیادی را می توان دنبال نمود. یکی از این اهداف تعیین ظرفیت Loading آب برای آبیگری Dehydration است.

و دیگر اینکه چه مقدار آب به عنوان مایع در خط لوله مایع شده است.

فرض شود که در یک نقطه از سیستم میزان آب  $200 \text{ kg} / 10^3 \text{ m}^3$  باشد و در پایین دست جریان این مقدار به  $100 \text{ kg} / 10^3 \text{ m}^3$  برسد و هیچگونه آبی به بیرون از سیستم ارسال نشده باشد. یعنی ۱۰۰ kg آب مایع در خط لوله در حال جریان است که می تواند تشکیل هیدرات دهد.

### روش ها و دستگاههای اندازه گیری میزان آب موجود در گاز طبیعی

علاوه بر نمودارهای تجربی، راههای زیر برای اندازه گیری میزان آب موجود مورد استفاده قرار می گیرند:

الف) آزمایشگر نقطه شبنم

از یک آینه شفاف که با سرعت ثابت خنک می شود، موقع ظاهر شدن اولین قطره شبنم، دما و فشار سیستم یادداشت می شود.

ب) جاذبهای شیمیایی

مثل پرکلرات منیزیم

ج) جذب با مایع و تیتراسیون با محلول کارل فیشر  
این معرف محتوی محلول ید، پیریدین و دی اکسید سولفور در متانول است.

است که تشکیل می شود و سرعت تشکیل نیز تابع حلالیت است. یعنی هر چقدر حلالیت یک جزء گازی بیشتر باشد، هیدرات سریعتر تشکیل می شود. گازهای تشکیل دهنده هیدرات علاوه بر دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن شامل آلکانهای سبک گاز طبیعی نظیر متان، اتان، پروپان و ایزو بوتان نیز هست.

### شرایط به وجود آمدن هیدرات:

#### شرایط اولیه

۱. وجود آب در گاز

۲. دمای پایین

۳. فشار زیاد

#### شرایط ثانویه

۱. سرعتهای بالای جریان گاز

۲. نوسانات فشار

۳. به وجود آمدن یک کریستال کوچک به عنوان هسته اولیه هیدرات

شرایط تشکیل هیدرات برای اجزاء گاز طبیعی در شکل (۲) آمده است.

این شرایط متأثر از دما و فشار است. در پایین و سمت راست منحنی هیچ نوع هیدراتی تشکیل نمی شود.

### محاسبات هیدرات

#### ۱. فوگاسیته و فشار جزئی

طبق قانون "رائولت" برای آب می توانیم رابطه زیر را داشته باشیم:

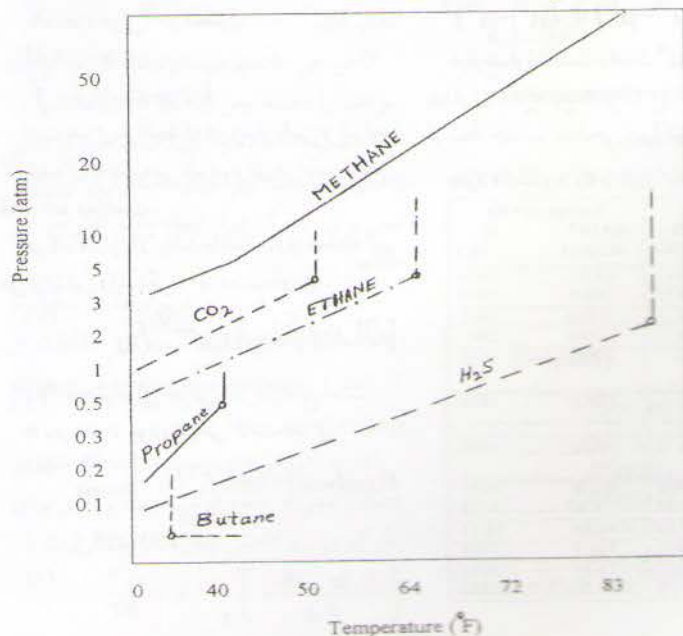
$$p_{y_w} = p_v x_w \quad (1)$$

$p$ : فشار کل سیستم

$y_w$ : جزء مولی آب در فاز بخار

$P_v$ : فشار بخار آب در دمای سیستم

$x_w$ : جزء مولی آب در فاز مایع



شکل (۲) شرایط تشکیل هیدرات برای اجزاء گاز طبیعی

از قطر حفره ها به یک ساختمان پایدار تبدیل می شوند.

فرمول عمومی هیدراتهای گازی به صورت  $M.nH_2O$  بیان می شود که M شامل مولکول تشکیل دهنده هیدرات است.

مطالعات انجام گرفته به کمک اشعه X نشان می دهد که ساختار کریستالی هیدرات از مشتقات Pentagonal Dodecahedron ساختاری با ۱۲ وجه هر وجه آن از یک پنج ضلعی تشکیل شده است (شکل می گیرد).

در ساختار I یک تراهدر در کنار دو دکاهدر پنتاگونال قرار می گیرد و ایجاد ۱۲ وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی می نماید.

در ساختار II یک هگزاهدر در کنار دو دکاهدر پنتاگونال قرار می گیرد و ایجاد ۱۲ پنج ضلعی و چهار وجه شش ضلعی می کند.

هیدراتهای گازی نوع I دارای یک پارامتر شبکه کریستالی  $12\text{\AA}$  هستند که هر واحد سلولی آن از ۴۶ مولکول آب تشکیل شده اند و دارای هشت حفره برای مولکولهای گاز است، دو تا از حفره ها کوچک و شش تا بزرگ هستند. حفره های کوچک به صورت دو دکاهدر و با قطر آزاد  $5\text{\AA}$  و حفره های بزرگ به صورت تراهدرال و با قطر آزاد  $5\text{\AA}$  هستند.

هنگامی که قطر موثر مولکول تشکیل دهنده هیدرات، کمتر از  $5\text{\AA}$  باشند یک هیدرات ساختمانی I در حضور آب تشکیل و تمام هشت حفره پر می شوند.

گازهایی مانند آرگون، متان، سولفید هیدروژن و ... در هنگام تشکیل هیدرات تمام حفره های کوچک و بزرگ را پر می کنند. بنابراین فرمول آیده آل این هیدرات  $8M.46 H_2O$  (آرگون،  $CH_4$  و  $H_2S$ )

هیدراتهای گازی II دارای پارامتر کریستالی  $17\text{\AA}$  است که هر واحد سلولی آن از ۱۳۶ مولکول آب که شامل ۲۴ حفره (۱۶ حفره کوچک با قطر  $5\text{\AA}$  و هشت حفره بزرگ با قطر  $6\text{\AA}$ ) تشکیل شده است.

برای  $M_1.17H_2O$  داریم:  $d_{eff} M_1 < 6\text{\AA}$  و  $M_1$  می تواند  $CHCl_3$ ،  $ISO-C_4H_{10}$ ،  $C_3H_8$  و ...

برای  $2M_2.17H_2O$  داریم:  $d_{eff} M_2 < 5\text{\AA}$

برای مخلوط  $M_1 + M_2$  یک ترکیب هیدرات همانطور که ملاحظه می گردد، اندازه مولکولی یک عامل مهم در تشکیل هیدرات است و عامل مهم دیگر، حلالیت گاز است. به عبارت دیگر، اندازه مولکول میهمان تعیین کننده نوع ساختاری

برای  $M_1 + M_2$  یک ترکیب هیدرات همانطور که ملاحظه می گردد، اندازه مولکولی یک عامل مهم در تشکیل هیدرات است و عامل مهم دیگر، حلالیت گاز است. به عبارت دیگر، اندازه مولکول میهمان تعیین کننده نوع ساختاری

برای  $M_1 + M_2$  یک ترکیب هیدرات همانطور که ملاحظه می گردد، اندازه مولکولی یک عامل مهم در تشکیل هیدرات است و عامل مهم دیگر، حلالیت گاز است. به عبارت دیگر، اندازه مولکول میهمان تعیین کننده نوع ساختاری

برای  $M_1 + M_2$  یک ترکیب هیدرات همانطور که ملاحظه می گردد، اندازه مولکولی یک عامل مهم در تشکیل هیدرات است و عامل مهم دیگر، حلالیت گاز است. به عبارت دیگر، اندازه مولکول میهمان تعیین کننده نوع ساختاری

برای  $M_1 + M_2$  یک ترکیب هیدرات همانطور که ملاحظه می گردد، اندازه مولکولی یک عامل مهم در تشکیل هیدرات است و عامل مهم دیگر، حلالیت گاز است. به عبارت دیگر، اندازه مولکول میهمان تعیین کننده نوع ساختاری



می گیرد می تواند در نظر گرفته شود. تأثیر دوم بستگی به تمایل مولکولهای گازی دارد که در شبکه هیدرات وارد حفره ها می شوند.

اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب هیدرات خالی و شبکه هیدرات پر به صورت زیر بیان می شود:

$$(\mu^H - \mu^B) = RT \left( \sum_k V_i \ln(1 - \sum_k y_{ki}) \right) \quad (13)$$

$i=1,2,\dots,N_{cov}$   $K=1,2,\dots,N_{comp}$   
 که  $V_i$  تعداد حفره های نوع  $i$  و  $y_{ki}$  کسری از مولکولهای گازی نوع  $K$  است که حفره های نوع  $i$  را اشغال می کند.  $N_{cov}$  تعداد حفره ها در واحد سلولی در شبکه هیدرات و  $N_{comp}$  تعداد ترکیبات گازی موجود است که ممکن است وارد یک حفره در شبکه هیدرات شود.

کسر پر شده  $y_{ki}$  با استفاده از تئوری جذب لانگموئر به صورت زیر محاسبه می شود:

$$y_{ki} = c_{ki} f_k / (1 + \sum_j c_{kj} f_j) \quad j=1,2,\dots,N_{comp} \quad (14)$$

در رابطه فوق  $f_j$  فوگاسیته جزء  $k$  است.  $C_{ki}$  ثابت جذب که وابسته به دماست و برای حفره نوع  $i$  و برای جزء گازی  $k$  مشخص است. ثابت جذب، توجیهی برای برهم کنش های گاز. آب در شبکه هیدرات است.

$C_{ki} = (A_{ki}/T) \cdot \exp(-B_{ki}/T)$   
 $T$ : دمای مطلق  
 در جدول (۱) مقادیر  $A$  و  $B$  آورده شده است. برای محاسبه ثابت های لانگموئر در رابطه (۱۵)

عبارت دوم سمت راست معادله (۱۲)،  $(\mu^B - \mu^A)$  برابر است با اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب در شبکه هیدرات خالی ( $B$ ) و آب در حالت مایع ( $A$ ). برای محاسبه این اختلاف پتانسیلهای شیمیایی، می توان از رابطه

$V_i$ : حجم مولی جزئی در فاز مایع در محلول بی نهایت رقیق  
 بانترگرال گیری از رابطه فوق، خواهیم داشت:

$$\ln f_i / X_i = \ln H_i^{(pr)} + \int_{P_r}^P V_i / RT dp \quad (10)$$

$H_i^{Pr}$ : ثابت هنری در فشار مرجع  
 وقتی که  $X_i \rightarrow 0$ ، فشار کل برابر فشار بخار اشباع حلال می گردد. از این جهت استفاده از فشار اشباع  $P_s$  به عنوان فشار مرجع مناسب است. معادله (۱۰) به صورت زیر نیز قابل طرح است:

$$\ln f_2 / X_2 = \ln H_{2,1}^{(PS)} + V_2 (P - P_1^S) / RT \quad (11)$$

۱ مربوط به حلال  
 ۲ مربوط به جزء حل شونده  
 ۵ تبدیل آب خالص به حالت هیدرات  
 تبدیل از حالت آب خالص به هیدرات می تواند به صورت دو مرحله زیر در نظر گرفته شود. آب خالص ( $\alpha$ )، شبکه هیدرات خالی ( $\beta$ ) و

شبکه هیدرات پر ( $H$ )  
 علائم  $\alpha$  و  $\beta$  و  $H$  برای مشخص نمودن هر یک از سه حالات در نظر گرفته شده، استفاده می شود. حالت  $\beta$  یک حالت فرضی است که تنها برای ساده کردن محاسبات هیدرات در نظر گرفته می شود. اینکه کدام حالت از نظر انرژی مناسب است، بستگی به حالتی دارد که دارای پایین ترین پتانسیل شیمیایی باشد.

اختلاف بین پتانسیل شیمیایی آب در حالت هیدرات ( $H$ ) و در حالت آب خالص ( $\alpha$ ) به صورت زیر بیان می شود:

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^\alpha) \quad (12)$$

عبارت اول سمت راست  $\mu^H - \mu^\beta$  به عنوان اثر پایداری (Stabilizing effect) در شبکه هیدرات که توسط جذب سطحی مولکول گاز صورت

جدول (۱) مقادیر  $A$  و  $B$  در تئوری جذب لانگموئر

Gas	Structure	Small cavity		Large cavity	
		$A \cdot 10^3$ (K/atm)	B (K)	$A \cdot 10^3$ (K/atm)	B (K)
C <sub>1</sub>	I	0.7228	3187	23.35	2653
	II	0.2207	3453	100.0	1916
C <sub>2</sub>	I	0.0	0.0	3.039	3861
	II	0.0	0.0	240.0	2967
C <sub>3</sub>	I	0.0	0.0	5.455	4638
	II				
i-C <sub>4</sub>	I	0.0	0.0	189.3	3800
	II				
C <sub>4</sub>	I	0.0	0.0	30.51	3699
	II				
N <sub>2</sub>	I	1.617	2905	6.078	2431
	II	0.1742	3052	18.00	1728
CO <sub>2</sub>	I	0.2474	3410	42.46	28.13
	II	0.0845	3615	851.0	2025
H <sub>2</sub> S	I	0.0250	4568	16.34	3737
	II	0.0298	4878	87.2	2633

Sources: Munk et al (1988)

## ۲. حلالیت آب در هیدروکربنهای مایع

$$\ln x_i = \frac{H_1^{\infty} - H_1^0}{RT} + c \quad (3)$$

$X_i$ : جزء مولی آب  
 $H_1^{\infty}$ : آنتالپی جزئی مولی حل شونده  
 $H_1^0$ : آنتالپی مولی حل شونده مایع خالص  
 $T$ : دمای مطلق  
 $C$ : عدد ثابت انتگرال گیری

فرض می شود که  $H_1^{\infty} - H_1^0$  مستقل از دما است (بجز در مجاورت دمای بحرانی حلال)

## ۳. حلالیت آب در هیدروکربنهای خالص و مخلوط هیدروکربنها

$$\text{LOGX} = -(4200/T_c + 1050) \quad (1.8/T_c - 0.0016)$$

$X$ : جزء مولی آب  
 $T_c$ : نسبت وزنی هیدروژن به کربن  
 $T$ : دمای مطلق (رانکین)

## ۴. حلالیت هیدروکربنها در آب

حلالیت هیدروکربنهای پارافینی در آب، در فشارهای بالا کم است. وجود پیوندهای غیر اشباع هیدروژنی باعث افزایش حلالیت هیدروکربن در آب می شود. در مورد محلولهای رقیق با استفاده از قانون "هنری" می توان حلالیت هیدروکربنها را در آب به دست آورد.

برای گاز ایده آل:  
 $P_i = H_i X_i \quad (5)$

برای گاز حقیقی:  
 $f_i = H_i X_i \quad (6)$

$P_i$ : فشار جزئی  $i$   
 $X_i$ : جزء مولی در محلول  
 $H_i$ : ثابت هنری

$f_i$ : فوگاسیته جزئی  $i$   
 ثابت هنری از آنجا که در فشار پایین و شرایط گاز ایده آل محاسبه می شود. برای هر ماده خالص فقط تابع دما است.

هرگاه فشار بالا باشد با استفاده از معادله زیر می توان این وابستگی را به دست آورد:

$$\left[ \frac{\partial \ln f_i^L / \partial p} \right]_{T,X} = V_i / RT \quad (7)$$

$V_i$ : حجم مولی جزئی در فاز مایع است.  
 ■ تعریف ترمودینامیکی ثابت هنری:

$$H_i(\text{solvent}) = \lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^L / X_i \quad T = \text{const} \quad (8)$$

از تلفیق (۷) و (۸) داریم:

$$\left[ \frac{\partial \ln H_i}{\partial p} \right]_T = \frac{V_i^{\infty}}{RT} \quad (9)$$

## پیشنهادها

۱) برای جلوگیری از تشکیل هیدرات و خوردگی در خطوط لوله و تجهیزات فرآیند، بایستی تاملی توانیم آب را به عنوان عنصر مزاحم در همان ابتدا از محتوای گاز انتقالی حذف کنیم (استفاده از گاز خشک).

۲) طراحی واحد آبیگری مناسب در مسیر خطوط لوله به ویژه در نقاط پست برای جلوگیری از جمع شدن آب و ایجاد فاز آزاد آب ضروری است و همچنین برای نقاطی که انشعاب خطوط انتقال گاز صورت می گیرد.

۳) طراحی مناسب خط لوله piping و انتخاب شیر کنترل مناسب و توپگرانی رینک گازی در تمام مسیرهای اصلی و فرعی.

۴) استفاده از بازدارنده ها (Inhibitor) مانند متانول و گلیکول ها که باعث کاهش دمای تشکیل هیدرات و همچنین انجماد در یک فشار معین می شود. بازدارنده هارامی توان در آخر هر ایستگاه خط لوله بازیابی نمود. توصیه می شود برای این کار از اتیلن گلیکول به علت ارزان بودن، گرانی پایین و حلالیت کم در هیدروکربنها استفاده گردد. تزریق باید به صورت پاششی و در نقاطی که خط لوله و دستگاههایی که سرد می شود و یا در زیر دمای تشکیل هیدرات کار می کنند، استفاده گردد.

۵) استفاده از لوله و تجهیزات مناسب و مقاوم در برابر فشارهای بالا و آزمایش میزان مقاومت لوله های فوق در شرایط خاص مثل ایجاد ضربان در اثر فشار قبل از نصب و استفاده در مسیر انتقال گاز.

۶) طراحی مناسب سیستم تخلیه گاز به گودال سوخت با فاصله ایمن از خطوط منشعب.

۷) نصب و استفاده از تسهیلات مناسب در مسیر و سایت ها مانند چراغهای اضطراری ایزوله و ایمن برای جلوگیری از ایجاد منابع آتش در این مکانها.

۸) ایجاد حصار و دیوارهای محافظ (protection wall) مناسب برای حفاظت از کارکنان و تجهیزات مورد استفاده در صورت بروز حوادث و انفجار.

۹) آرایه آموزش های ایمنی لازم به کارکنان در جهت آگاهی از نحوه درست بهره برداری برای جلوگیری و یا کاهش خطرات احتمالی.

« محاسبه شود در شکل (۳) خطوط توپر بین دما و فشار در حالتی هستند که :

$$\mu^H - \mu^G = 0$$

در این شرایط، حالت هیدرات و حالت آب خالص به طور یکسان هستند. در سمت چپ خطوط توپر داریم :

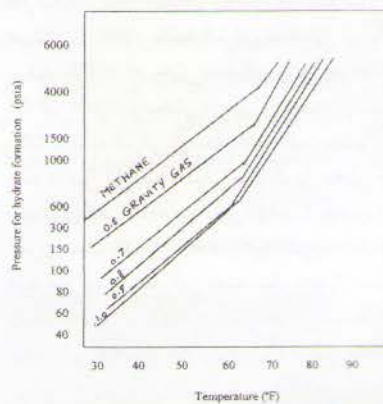
$$\mu^H - \mu^G > 0$$

در این حالت آب به صورت هیدرات در حال تعادل خواهد بود. اینکه ساختار هیدرات از نوع I یا II باشد، بستگی به این دارد که کدامیک از دو ساختار فوق، در حضور ترکیبات اصلی گاز به عنوان مولکولهای مهمان دارای پایین ترین پتانسیل شیمیایی هستند.

در سمت راست خطوط توپر داریم  $\mu^H - \mu^G < 0$  یعنی در این شرایط هیچ نوع هیدراتی وجود ندارد و آب یا به صورت مایع و یا به صورت یخ وجود خواهد داشت. هیدراتها هیچ وقت از یک فاز چگالیده (Condensate) تشکیل نمی شود.

هر قدر نیروژن در مخلوط گازی بیشتر باشد فشار تشکیل هیدرات افزایش می یابد.

وجود ناخالصی هایی مانند  $CO_2$ ، اتان، پروپان و  $H_2S$  در مخلوط گاز طبیعی، فشار تشکیل هیدرات را در دمای ثابت کاهش می دهد.



شکل (۳) نمودار فشار، دما در تعیین پتانسیل های شیمیایی

ترمودینامیکی زیر استفاده نمود:

(۱۶)

$$d[\Delta\mu/RT] = -\Delta H/RT^2 dT + \Delta v/RT dp$$

ثابت گازها،  $\Delta H$ ، و  $\Delta v$  عبارتند از تغییرات در آنتالپی مولی و حجم مولی

برای محاسبه پتانسیلهای شیمیایی بین آب در حالتهای  $\alpha$  و  $\beta$  و در دمای  $T$  و فشار  $P$  می توان رابطه زیر را به کار برد:

(۱۷)

$$\mu^\beta - \mu^\alpha / RT = \Delta\mu(T, P) / RT = \Delta\mu(T^0, P^0) / RT - \int_{P^0}^P \Delta v / RT_{av} dp$$

$T^0$  و  $P^0$  مشخص کننده حالت مرجع در جایگاه  $\Delta\mu$  معلوم است.

در معادله فوق فرض می شود که  $\Delta H$  مستقل از فشار و وابستگی دمایی است. عبارت دوم سمت راست معادله بوسیله دمای متوسط زیر تقریب زده می شود:

$$T_{av} = (T + T^0) / 2 \quad (18)$$

اگر فشار مرجع  $P$  برابر صفر انتخاب شود معادله (۱۷) به صورت زیر در می آید:

(۱۹)

$$\mu^\beta - \mu^\alpha / RT = \Delta\mu(T, P) / RT = \Delta\mu(T^0, P^0 = 0) / RT = - \int_{P^0}^P \Delta H / RT^2 dT + p \Delta v / RT_{av} dp$$

$\Delta H$  از اختلاف در ظرفیتهای حرارتی مولی حالات  $\alpha$  و  $\beta$  (Cp) ممکن است محاسبه شود:

(۲۰)

$$\Delta H(T) = \int_{T^0}^T C_p(T) dT$$

تابتهای لازم برای محاسبه از حالت گذرای در یک دما و فشار معین در جدول زیر آمده است؛ با استفاده از این روش، اختلاف پتانسیلهای شیمیایی بین آب در حالت هیدرات و در حالت آب خالص ممکن است به صورت  $\mu^H - \mu^G < 0$

جدول (۲) ثوابت مورد استفاده در محاسبه

Property	Unit	Structure I	Structure II
$\Delta\mu(Liq)$	J/mol	1264	863
$\Delta H_o(Liq)$	J/mol	-4858	-5201
$\Delta H_o(ice)$	J/mol	1151	808
$\Delta V_o(Liq)$	cm <sup>3</sup> /mol	4.6	5.0
$\Delta V_o(ice)$	cm <sup>3</sup> /mol	3.0	3.4
$\Delta C_p(Liq)$	J/mol/K	39.16	39.16

Sources: Erikson(1993)