

تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لوله انتقال گاز و پیشگیری از آنها با استفاده از بازدارنده‌های ترمودینامیکی

لیلا فیضی، جعفر صادق مقدس*، اکرم توکلی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات پدیده‌های انتقال

پیام نگار: jafar.moghaddas@sut.ac.ir

چکیده

هیدرات‌های گازی ترکیباتی بلورین با ظاهری شبیه یخ، ولی از لحاظ ساختاری، متفاوت می‌باشند. در دمای بالاتر از نقطه انجماد آب و فشار بالا تشکیل می‌شوند. تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لوله انتقال گاز باعث جلوگیری از انتقال گاز و انسداد خطوط لوله می‌شود. لذا باید از تشکیل هیدرات‌های گازی جلوگیری شود زیرا هزینه‌های گرانگیزی (انسداد) به سبب تشکیل هیدرات، بالا، و فرایندی طولانی مدت می‌باشد. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لوله انتقال گاز از بازدارنده‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این بازدارنده‌ها به دو نوع، بازدارنده‌های ترمودینامیکی و بازدارنده‌های سینتیکی، تقسیم می‌شوند که در این مقاله بازدارنده‌های ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌گیرند. بازدارنده‌های ترمودینامیکی بر روی فعالیت شیمیایی آب اثر می‌گذارند و باعث می‌شوند که هیدرات‌ها در دمای پایینتر و فشار بالاتر تشکیل شوند. در این مقاله معادلات حاکم بر بازدارنده‌های ترمودینامیکی و استفاده از داده‌های عملیاتی خطوط لوله انتقال گاز و اعمال آنها در معادلات حاکم و بررسی بدست آمده از این معادلات انجام شده است، مشخص خواهد شد که متانول، بهترین بازدارنده ترمودینامیکی برای خطوط انتقال گاز است.

کلمات کلیدی: هیدرات‌های گازی، بازدارنده‌های ترمودینامیکی، اختلاف دما، خط لوله انتقال گاز، متانول

۱- مقدمه

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات از سه روش استفاده می‌شود: ۱- کنترل فشار (هرچه فشار کم باشد امکان تشکیل هیدرات کم می‌شود ولی در خطوط انتقال گاز به علت تقویت فشار گاز جهت انتقال آن، این امر، کاری ناممکن است). ۲- حذف آب (آب موجود در خطوط لوله را به وسیله آب‌زدایی حذف می‌کنند با وجود این، مقداری آب همیشه همراه گاز می‌باشد). ۳- تزریق بازدارنده‌های شیمیایی (این بازدارنده‌ها مانع تشکیل هیدرات می‌شوند و در مقایسه با سایر وسایل موجود از اولویت برخوردارند و از آنها به صورت گسترده در صنایع گاز استفاده می‌شود) [۳].

مولکول‌های آب با ایجاد پیوند هیدروژنی بین خود، حفره‌هایی ایجاد می‌کنند که در آنها مولکول‌های مهمان به تله می‌افتند و با تشکیل پیوند وان در والسی با مولکول‌های آب کریستال‌های هیدرات تشکیل می‌شوند. تشکیل هیدرات، نیاز به داشتن شرایطی است که عبارتند از: وجود آب در خط لوله، فشار بالا (در خطوط انتقال گاز به علت تقویت فشار گاز، فشار همیشه بالاست)، دمای پایین (در فصل سرد سال دمای خطوط لوله پایین می‌باشد) و حضور مواد تشکیل‌دهنده هیدرات، مانند متان، اتان، دی اکسید کربن و... [۱ و ۲].

فشاری بین ۱ تا $700 \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$ و دمای بین ۴۰- تا ۲۳۰ درجه سلیسوس، همین روش است و خطای محاسباتی آن در حدود ۴ درصد می‌باشد. همان‌طور که گفته شد با افزایش فشار مقدار آب همراه گاز کاهش می‌یابد لذا رابطه (۱) به صورت زیر است:

$$W_w = \frac{A}{P} + B \quad (1)$$

که در آن ثابت‌های A و B توابعی از دما می‌باشند. البته مقدار آب همراه گاز با چگالی 0.16 از رابطه فوق به دست می‌آید. برای سایر چگالی‌ها باید از ضریب تصحیح استفاده کرد در نتیجه رابطه ۱ به صورت رابطه (۲) تصحیح می‌شود:

$$W_w = \left(\frac{A}{P} + B\right) C_\gamma \quad (2)$$

که در اینجا C_γ مقدار ضریب تصحیح است که از رابطه (۳) به دست می‌آید [۷]:

$$C_\gamma = 1 - 4.920 \times 10^{-3} \lambda_g^{-3} - 1.762 \times 10^{-4} \lambda_g^2 \quad (3)$$

۲-۲ روش‌های تجربی برای ترسیم نمودار تعادلی هیدرات‌های گازی

برای ترسیم نمودار تعادلی هیدرات‌های گازی طبیعی از معادلات خطی و تجربی مختلفی استفاده می‌کنند که در زیر به سه مورد از این معادلات اشاره می‌شود. با در دست داشتن درصد مولی مواد تشکیل‌دهنده گاز طبیعی در قسمتی از خط انتقال گاز که در آن تشکیل هیدرات‌های گازی در فصل زمستان گزارش شده است. یکی از این نمودارها که با شرایط عملیاتی تطابق بیشتری دارد ترسیم خواهد شد. [۸ و ۹].

روش برج^۲

این روش، مبتنی بر محاسبه دمای هیدرات با استفاده از فشار و چگالی گاز است و در دو بازه بیان می‌شود [۱۰]:

از بازدارنده‌های شیمیایی دو گروه مهم به نام بازدارنده‌های ترمودینامیکی و بازدارنده‌های سینتیکی مورد توجه می‌باشند. بازدارنده‌های ترمودینامیکی بر روی تعادل ترمودینامیکی فاز آبی اثر می‌گذارند و باعث می‌شوند نمودار تعادلی هیدرات به سمت دمای پایین و فشار بالا جابه‌جا شود [۴]. این مواد، عبارتند از متانول، دی اتیلن گلیکول، برخی نمک‌ها (به علت ایجاد خوردگی توسط نمک‌ها از آنها در خطوط انتقال گاز استفاده نمی‌شود) [۵]. این بازدارنده‌ها قابل مدل‌سازی هستند و پاسخ‌های خوبی برای رفع مشکل هیدرات از آنها به دست آمده است. بازدارنده‌های سینتیکی روی سرعت تشکیل هیدرات اثر می‌گذارند و زمان تشکیل هیدرات را به تاخیر می‌اندازند [۶].

در این مقاله به بررسی تشکیل هیدرات در خطوط تازه احداث شده انتقال گاز در مناطق سردسیر کشور پرداخته شده و پیگیری از تشکیل هیدرات در این خطوط، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- نظریه

۲-۱ محاسبه درصد آب موجود در هیدرات‌های گازی

هنگامی که گاز طبیعی مخزن را ترک و از زمین به سمت بالا حرکت می‌کند دمای آن، کمتر از دمای مخزن است لذا گاز اشباع به همراه آبی که تمایل دارد به گاز کنده شود بالا می‌آید که این را آب همراه گاز گویند. مقدار این آب با افزایش دما افزایش و با افزایش فشار کاهش می‌یابد. همچنین مقدار آن با افزایش شوری آب و جرم مولکولی، کاهش می‌یابد. چون این آب، مقدمه‌ای برای تشکیل هیدرات در شرایط ناگهانی افت دما یا افزایش فشار است قبل از تزریق در خط لوله باید مقدار آن را کاهش دهیم. در برخی موارد که خط لوله آزمون هیدرولیکی می‌شود، مقداری آب در خط لوله باقی می‌ماند که آن را آب آزاد می‌گویند. این آب منجر به رشد هیدرات‌های گازی در خط لوله می‌شود و در طول ۲ متر در خط لوله انسداد ایجاد می‌کند به طوری که با افزایش دما به بیش از نقطه انجماد آب نیز این هیدرات‌ها در حال رشد بوده و کریستال‌های آنها بزرگتر از کریستال‌های یخ می‌باشند.

روش بوکاکس^۱

بهترین و آسان‌ترین روش برای محاسبه درصد آب همراه گاز در

2. Berg Method

1. Bukacek Method

برای $0.58 < \lambda_g \leq 0.555$:

(الف-۴)

$$T = -96.03 + 25.37 \times \ln p^{eq} - 0.64 \times (\ln p^{eq})^2 + (\lambda_g - 0.555) / 0.025 \times [80.61 \times p^{eq} + 1.16 \times 10^4 / (p^{eq} + 596.16) - (-96.03 + 25.37 \times \ln p^{eq} - 0.64 \times (\ln p^{eq})^2)]$$

برای $0.58 \leq \lambda_g < 1$:

(ب-۴)

$$T = [80.61 \times p^{eq} - 2.1 \times 10^4 - 1.22 \times 10^3 / (\lambda_g - 0.535) - [1.23 \times 10^4 + 1.71 \times 10^3 / (\lambda_g - 0.509)]] / [p^{eq} - (-260.42 - 15.18 / (\lambda_g - 0.535))]$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در رابطه با برج با استفاده از چگالی ترکیبات تشکیل دهنده هیدراتهای گازی می‌توان نمودار (دما - فشار) تعادلی را رسم کرد. محاسبه چگالی با استفاده از رابطه (۶) قابل محاسبه است [۱۱].

$$\gamma_g = \frac{M_g}{M_a} \quad (۵)$$

که در آن M_g متوسط جرم مولکولی گاز طبیعی و M_a متوسط جرم مولکولی هوا می‌باشد.

روش همراهی برای ترسیم نمودار تعادلی

در این روش، رابطه بین دما و فشار، توانی و به صورت زیر می‌باشد [۱۲]:

$$T = 8.9 (P^{eq})^{0.285} \quad (۶)$$

۳-۲ روش‌های تجربی برای محاسبه مقدار بازدارنده‌های ترمودینامیکی

همان‌طور که می‌دانیم عامل محرک تشکیل هیدرات، اختلاف دما^{-۱}

تفاوت دمای تعادلی با دمای عملیاتی - می‌باشد [۱۳]. لذا با در دست داشتن نمودارهای دما و فشار هیدراتهای گازی و همچنین نمودار دما - فشار، شرایط عملیاتی موجود در خطوط لوله انتقال گاز، مقدار اختلاف دما، محاسبه، و با استفاده از معادله‌های مطرح شده در زیر، مقدار بازدارنده مورد نیاز نیز محاسبه می‌گردد.

روش همراهی برای محاسبه مقدار بازدارنده ترمودینامیکی

برای تخمین دمای لازم جهت انتقال نمودار تعادلی به سمت دمای کمتر و فشار بیشتر و یا محاسبه درصد وزنی بازدارنده ترمودینامیکی مورد نیاز در فاز آبی از رابطه تجربی زیر استفاده می‌شود:

$$\Delta T = \frac{K_H W}{100M - MW} \quad (۷)$$

که در اینجا W درصد وزنی بازدارنده ترمودینامیکی در فاز آبی و M جرم مولی بازدارنده ترمودینامیکی و K_H ثابت معادله همراهی با مقادیر ذکر شده در جدول (۱) می‌باشد.

جدول ۱- ثابت‌های همراهی همراهی [۱۱]

بازدارنده	ثابت همراهی (°C)	ثابت همراهی (°F)
متانول	۱۲۹۷	۲۳۳۵
اتانول	۱۲۹۷	۲۳۳۵
اتیلن گلیکول	۱۵۰۰	۲۷۰۰
دی اتیلن گلیکول	۲۲۲۲	۴۰۰۰
تری اتیلن گلیکول	۳۰۰۰	۵۴۰۰

با دانستن درصد بازدارنده تزریقی می‌توان مقدار باز دارنده را نیز به ترتیب زیر محاسبه کرد:

۱- تعیین شدت جریان گاز عبوری از خط به صورت روزانه

$$Q_1 (Mm^3 / day)$$

۲- خواندن مقدار آبی که گاز طبیعی در دما و فشار عملیاتی در هر

میلیون متر مکعب دارد با استفاده از جدول رطوبت گاز طبیعی

(جدول ۲) [۷].

1. Sub Cooling

۳- محاسبه این مقدار آب از مرحله (۲) برای یک ساعت، در

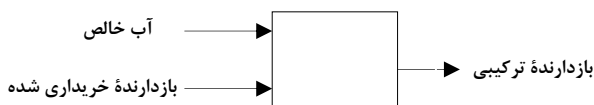
داده‌های عملیاتی که در فصل سوم به آنها اشاره خواهد شد شدت جریان به صورت روزانه بیان شده است، لذا باید آن را به ساعت تبدیل کرد. یعنی عدد به دست آمده از جدول (۲) را در میزان گاز عبوری روزانه ضرب می‌کنیم و سپس آن را با تقسیم کردن بر ۲۴، به ساعت تبدیل می‌کنیم.

- $W\%$ درصد بازدارنده محاسبه شده توسط رابطه (۷)

- X_i مقدار بازدارنده تزریقی خریداری شده

- Y_i مقدار بازدارنده با درصد وزنی محاسبه شده از رابطه (۷)

اگر سیستم ترکیب بازدارنده زیر را در نظر بگیریم:



۴- نوشتن رابطه موازنه جرم برای آب و بازدارنده:

- $W_1\%$ درصد وزنی بازدارنده خریداری شده که معمولاً به صورت کاملاً خالص نمی‌باشد (۰.۸۵)

شکل ۱- ترکیب بازدارنده ترمودینامیکی

جدول ۲- جدول مقدار رطوبت گاز طبیعی در هر یک میلیون فوت مکعب گاز استاندارد در ساعت [۷]

۱۰۰۰	۸۰۰	۶۰۰	۴۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۱۴/۷	فشار (psia)
							دما (°F)
۰/۳۶	۰/۳۹	۰/۴۴	۰/۵۵	۰/۸۸	۱/۵	۹/۱	-۴۰
۰/۵۱	۰/۵۷	۰/۶۵	۰/۸۲	۱/۳	۲/۴	۱۴/۴	-۳۲
۰/۷۳	۰/۸۱	۰/۹۵	۱/۲	۲/۰	۳/۶	۲۲	-۲۴
۰/۹۵	۱/۱	۱/۲	۱/۶	۲/۷	۴/۹	۳۰	-۱۸
۱/۲	۱/۴	۱/۶	۲/۱	۳/۶	۶/۵	۴۰/۵	-۱۲
۱/۷	۱/۹	۲/۳	۳/۰	۵/۲	۳/۵	۵۹/۸	-۴
۲/۴	۲/۷	۳/۲	۴/۳	۷/۴	۱۳/۷	۸۶/۸	۴
۳/۰	۳/۴	۴/۱	۵/۵	۹/۵	۱۷/۹	۱۱۴	۱۰
۴/۱	۴/۷	۵/۷	۷/۶	۱۳/۵	۲۵/۲	۱۶۱	۱۸
۵/۵	۶/۳	۷/۷	۱۰/۵	۱۸/۱	۳۵/۱	۲۲۶	۲۶
۷/۴	۸/۵	۱۰/۴	۱۴/۲	۲۵/۰	۴۸/۴	۳۱۳	۳۴
۹/۸	۱۱/۳	۱۳/۹	۲۰/۲	۳۴/۸	۶۶	۴۲۸	۴۲
۱۲/۹	۱۵/۰	۱۸/۵	۲۵/۶	۴۶/۷	۸۹	۵۸۰	۵۰
۱۶/۸	۱۳/۶	۲۴/۴	۳۳/۸	۶۲/۱	۱۱۹	۷۷۶	۵۸
۲۱/۸	۲۵/۵	۳۱/۸	۴۴/۳	۸۱/۸	۱۵۷	۱۰۳۰	۶۶
۲۸/۰	۳۲/۰	۴۱/۱	۵۷/۶	۱۰۷	۲۰۶	۱۳۵۰	۷۴
۳۵/۷	۴۲/۱	۵۲/۸	۷۴/۲	۱۳۸	۲۶۷	۱۷۶۰	۸۲
۴۵/۳	۵۳/۶	۶۷/۴	۹۵/۰	۱۷۸	۳۴۴	۲۲۷۰	۹۰
۵۷/۰	۶۷/۶	۸۵/۳	۱۲۱	۲۲۷	۴۳۹	۲۹۰۰	۹۸

- موازنه آب: در این روش X_M ، جزء مولی متانول است که با اختلاف دما

برحسب درجه سلیسوس، رابطه لگاریتمی دارد.

$$1 + (1 - w_1)X_i = (1 - W)Y_i \quad (8)$$

روش نرم افزار HWHYD²

- موازنه بازدارنده: این روش مربوط به نرم افزار HWHYD است که با آن می‌توان

نمودارهای (فشار- اختلاف دما) را برای بازدارنده‌های مختلف طبق معادله زیر ترسیم کرد. اطلاعات زیر در Demo این نرم افزار موجود می‌باشد.

$$w_1 X_i = W Y_i \quad (9)$$

با حل دو معادله دو مجهولی فوق، مقدار جرم بازدارنده X_i به دست می‌آید [۱۴].

$$\Delta T = (c_1 W + c_2 W^2 + c_3 W^3) (c_4 \ln(P) + c_5) (c_6 (P_0 - 1000) + 1) \quad (11)$$

که در آن W درصد وزنی بازدارنده ترمودینامیکی در فاز آبی، P فشار سیستم برحسب Kpa ، P_0 فشار استاندارد - که معمولاً

$700 Kpa$ در نظر می‌گیرند- و C_i ثابت‌های مخصوص هر بازدارنده

که در جدول (۲) مقادیر آنها آمده است.

روش نیلسون و باکلین^۱

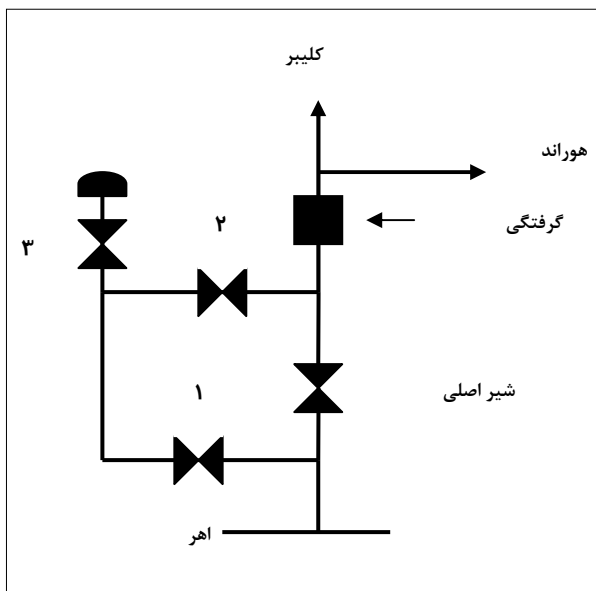
این روش برای متانول استفاده می‌شود. رابطه به صورت زیر است [۱۵]:

$$\Delta T = -72 \ln(1 - X_M) \quad (10)$$

جدول ۳- ثابت‌های C_i برای بازدارنده‌های ترمودینامیکی [۱۳]

ثابت	متانول	اتانول	گلیسرول	اتیلن گلیکول	دی اتیلن گلیکول	تری اتیلن گلیکول
C_1	۰/۴۷۸	۱/۱۱۸	۰/۱۳۵	۳۸/۹۳	۰/۳۴۳	۰/۱۹۶۴
C_2	۰/۰۷۱۷	-۰/۰۰۴۴۸	۰/۰۰۸۸۴۶	-۰/۰۵۲۲	-۰/۰۰۳۴۷۱	-۰/۰۰۵۸۱
C_3	-۰/۰۰۰۰۱۴۴	۰/۰۰۰۶۹۷۹	-۰/۰۰۰۰۱۱۵	۰/۰۱۷۶۷۱	۰/۰۰۰۲۰۴۴	۰/۰۰۰۱۳۹۳
C_4	۰/۰۲۹۴۷	۰/۰۰۵۸۵	۰/۰۱۳۳۵	۰/۰۰۰۳۵۰۳	۰/۰۱۸۱	۰/۰۲۸۵۵
C_5	۰/۵۹۶	۰/۲۲۵	۰/۳۷۸	۰/۰۰۵۰۸۳	۰/۳۳۴۶	۰/۸۵۴
C_6	۰/۰۰۰۰۳۱	۰/۰۰۰۰۳۴	۰/۰۰۰۰۴۶	۰/۰۰۰۰۲۶۵	۰/۰۰۰۰۲۷۴	۰/۰۰۰۰۳۲۴

1. Neilson – Bucklin Method
2. WWW.pet.hw.ac.uk/research/hydrate



شکل ۲- طرح اجمالی محل تشکیل هیدرات در سال ۱۳۸۶

روش‌های زیر برای رفع این مشکل به کار گرفته شده است:

- یکسان سازی فشار طرفین

دو طرف محل گرفته شده دارای فشار متفاوتی می‌باشند با یکسان کردن فشار پایین دستی با بالا دستی این مشکل حل می‌گردد. به این معنی که افزایش فشار بعد از محل گرفتگی بیانگر از بین رفتن گرفتگی است.

- شوک دادن

در صورت کارآمد نبودن روش اول، از این روش استفاده می‌شود. به این ترتیب که به صورت ناگهانی و در مدت کوتاهی فشار قبل از محل گرفتگی را بالا می‌برند تا فشار حاصل به صورت ناگهانی دیواره کریستالی را فشار دهد یا متلاشی سازد. این روش برای قطرهای کم، کارساز نیست.

- در نهایت از متانول استفاده شده است. مقدار پنج بشکه متانول به خط لوله تزریق کرده‌اند، به این ترتیب که طبق شکل (۲) شیر ۱ را بسته و شیر ۲ و ۳ را باز کرده و متانول را وارد خط لوله کرده و بعد از آن شیر ۳ را بسته، سپس از طریق شیر ۲ به صورت ناگهانی و با فشار زیاد متانول را به پشت توده کریستالی کوبانده که بالاخره کریستال هیدرات متلاشی شده است.

در شکل (۳) روش شوک (ضربه) دادن به صورت اجمالی نشان داده شده است.

با استفاده از سه روش فوق می‌توان مقدار بازدارنده‌ای را که بتواند شرایط عملیاتی را از ناحیه تشکیل هیدرات‌های گازی خارج کند محاسبه کرد.

۳- مکان‌های تشکیل هیدرات‌های گازی در سال‌های ۲۰۰۸ و ۲۰۰۹ در خطوط لوله انتقال گاز آذربایجان، دلایل و راه‌های پیشگیری و رفع آن

سه عامل باعث تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لوله انتقال گاز از دیدگاه مهندسين شرکت انتقال گاز می‌شود، که عبارتند از:

- در طراحی خطوط لوله انتقال باید تراز یخبندان محاسبه شود و عمق دفن استاندارد لوله تعیین گردد و حتی‌الامکان سعی شود در زیر آن تراز خط لوله دفن گردد، تا در فصول سرد سال و به علت برودت هوا و وجود بخارات آب در داخل لوله، شرایط تشکیل هیدرات پیش نیاید.

- پستی‌ها و بلندی‌ها محل تجمع ذرات و آب می‌باشند و در این محل‌ها شرایط تشکیل هیدرات مساعدتر است.

- جریان و مصرف گاز:

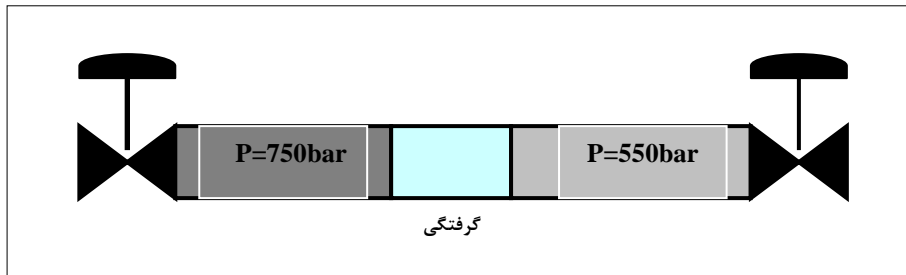
هرچه شدت جریان کم باشد امکان تشکیل هیدرات زیاد است. به عنوان مثال اگر در انتهای یک خط لوله مصرف ناچیز باشد چون سرعت گاز در جهت مصرف کم است، باعث خواهد شد که مواد سنگین تر از گاز مانند آب در نقاط پست جمع شود و در هوای سرد و فشار بالا تشکیل هیدرات اتفاق بیفتد.

برای سالهای ۸۶ و ۸۷ در خطوطی که تازه به بهره برداری رسیده‌اند، تشکیل هیدرات در زیر گزارش شده است.

- سال ۱۳۸۶

یخ‌زدگی و در نهایت تشکیل هیدرات‌های گازی در سال ۱۳۸۶ در خط (اهر - کلیر - هوراند) اتفاق افتاد. طرح اجمالی آن در شکل (۲) موجود است.

از جمله دلایل تشکیل هیدرات در این مسیر را می‌توان چنین برشمرد که چون داخل لوله از وجود آب به طور کامل تخلیه نشده بود، به علت سردی هوا و مصرف اندک گاز در مسیر (کلیر-هوراند)، آبها در داخل لوله جمع شد، عمق مناسب دفن لوله نیز احتمالاً رعایت نشده بود و در نتیجه هیدرات، در اسفند سال ۱۳۸۶ تشکیل گردید.



شکل ۳- روش شوک (ضربه) دادن

انجام شد. مقادیر تزریق متانول به خطوط لوله کاملاً تجربی بوده و مقدار مورد نیاز محاسبه نشده بود.

- در تاریخ ۸۷/۱۲/۲۱ با گزارش افت فشار گاز در شهرهای میان‌دوآب و شاهین دژ مهندسین متوجه شدند که خط لوله دچار گرفتگی به جهت تشکیل هیدرات شده است.

در مواردی که گزارش گردید، پیشگیری تنها توسط بازدارنده‌های ترمودینامیکی صورت گرفته است. همچنین مقدار بازدارنده ترمودینامیکی افزوده شده بیش از مقدار مورد نیاز به خط تزریق شده است که این مقدار زیاد باعث تخریب تجهیزات خطوط مانند شیرها می‌شود و هزینه بالایی دارد.

برای محاسبات، خط لوله ارومیه (به دلیل جدیدالاحداث بودن) در نظر گرفته شده است. در این ناحیه تشکیل هیدرات چندین بار گزارش شده است. بیشترین میزان شدت جریان عبوری از این خط ۲ میلیون متر مکعب در روز می‌باشد. درصد ترکیبات گاز طبیعی عبوری از خطوط لوله انتقال گاز به طور متوسط برای ماه بهمن و اسفند سال ۸۷ به صورت جدول (۴) می‌باشد.

دما و فشار عملیاتی به صورت متوسط برای چند روز از این دو ماه، به صورت جدول (۵) می‌باشد.

سال ۱۳۸۷:

آنچه که از گزارش‌های مرکز نظارت و هماهنگی برانتهال گاز به دست آمده است در سال ۸۷ نیز چندین مورد تشکیل هیدرات گازی در خطوط تازه احداث شده گزارش شده که در زیر به چند مورد اشاره می‌شود:

- در تاریخ ۸۷/۱۱/۲۲ یکی از انشعابات خط لوله ارومیه به علت تشکیل هیدرات‌های گازی دچار گرفتگی شده است. با تزریق متانول، در نهایت بعد از دو روز گرفتگی رفع شد. دمای هوا ۵- درجه سلیسوس و چگالی گاز ۰/۷۶ گزارش شده بود.

- در تاریخ ۸۷/۱۲/۴ در قسمتی دیگر از خطوط لوله انتقال گاز در این منطقه، افت فشار در خط لوله اتفاق افتاده بود. این، نشانه گرفتگی خط لوله توسط هیدرات‌های گازی بود. رفع مشکل گرفتگی به صورت یکسان سازی فشار طرفین و شوک دادن صورت گرفته بود. برای جلوگیری از تشکیل مجدد هیدرات‌های گازی، روزانه به میزان ۳/۴ بشکه متانول به خط لوله تزریق می‌شد. دمای هوا ۶- درجه سلیسوس، چگالی گاز ۰/۷۵ گزارش شده بود.

- در تاریخ ۸۷/۱۲/۱۰ برای پیشگیری از تشکیل مجدد هیدرات، در آن خط لوله، تزریق متانول روزانه به میزان ۳/۴ بشکه در روز

جدول ۴- ترکیب درصد گاز طبیعی در خطوط لوله انتقال گاز در ماه‌های بهمن و اسفند ۱۳۸۷

C+5	n-C4H10	i- C4H10	C3H8	C2H6	N2	CO2	CH4	ماده
۴/۷۳	۰/۵۸	۰/۳۸	۳	۵/۵	۳/۵	۱	۸۱/۳	درصد مولی

جدول ۵- مقادیر دما و فشار برای چند روز انتخابی بهمن و اسفند ۱۳۸۷

روز	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم	نهم	دهم
دما (°F)	۴۱	۳۷/۴	۴۵/۵	۴۶/۴	۴۸/۲	۵۰	۵۳/۶	۵۷/۲	۵۹	۶۲/۶
فشار (Psia)	۸۹۶	۷۹۴	۹۲۶	۸۸۲	۷۷۹	۸۲۳	۸۳۸	۸۶۷	۷۹۴	۹۲۶

۴- ترسیم نمودار تعادلی هیدرات‌های گازی و موقعیت نقاط عملیاتی بر روی آن

با استفاده از مقادیر دما و فشار عملیاتی و رابطه بوکاکس، مقدار آب موجود در این خط لوله ۰/۰۷۷۵ درصد وزنی می‌باشد، با حضور آبهای ناشی از آزمون هیدرولیکی در خطوط لوله، احتمال تشکیل هیدرات بیشتر می‌شود.

پس از بررسی شرایط عملیاتی مطرح شده و معادلات تجربی تعادلی، از معادله (۶) برای ترسیم نمودار تعادلی استفاده شده است. نقاط عملیاتی در همان نمودار به صورت شکل (۴) مشخص گردیده است. همانطور که از شکل (۴) مشخص است هشت نقطه در ناحیه خطر تشکیل هیدرات‌های گازی قرار دارند لذا باید از تشکیل هیدرات جلوگیری شود. مقدار کاهش دما برای جلوگیری از تشکیل هیدرات با استفاده از نمودار شکل (۴) محاسبه شده و به صورت جدول (۶) موجود می‌باشد:

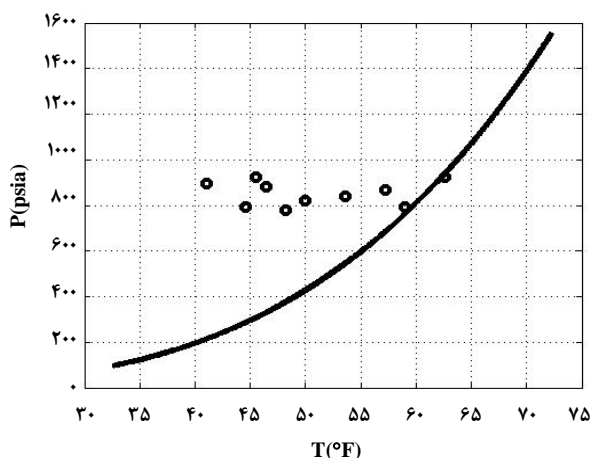
همان‌طور که در جدول (۶) مشاهده می‌شود، هشت روز اول انتخابی به جهت دمای پایین و فشار بالا از حالت تعادل دور می‌باشند و لذا باید با استفاده از بازدارنده‌ها از تشکیل هیدرات پیشگیری گردد.

۵- نتایج

با استفاده از ترتیب محاسباتی در روش همراه‌شمیت مقدار بازدارنده‌ای که منحنی تعادلی را به سمت دمای کم و فشار بالا سوق

دهد محاسبه شده و به صورت جدول (۷) موجود می‌باشد. همان‌طور که در جدول (۷) مشخص شده است، نتایج زیر به دست می‌آید:

- کمترین میزان بازدارنده مورد نیاز، متانول است و تاکنون در خطوط لوله انتقال گاز فقط از این ماده استفاده شده است.
- با کاهش اختلاف دما مقدار بازدارنده در مورد تمام بازدارنده‌ها کاهش می‌یابد.
- هر چه میزان چگالی بازدارنده‌ای بالاتر رود، مقدار بیشتری از آن در هر اختلاف دمایی لازم است.



شکل ۴- نمودار تعادلی هیدرات و نقاط عملیاتی زمستان ۱۳۸۷ در خط لوله ارومیه - میاندوآب

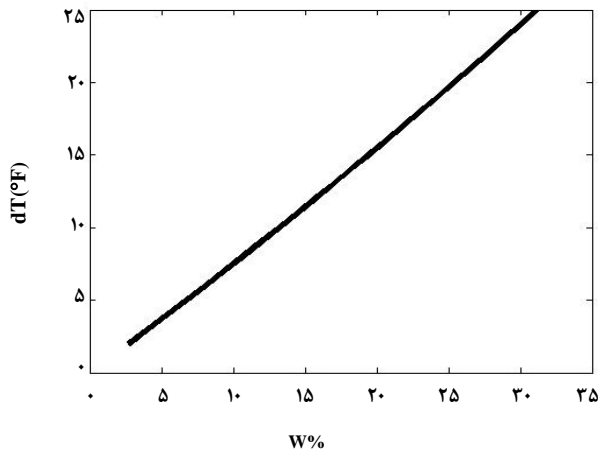
جدول ۶- مقادیر ΔT برای نقاط عملیاتی زمستان ۱۳۸۷ در خط لوله ارومیه - میاندوآب

روز	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم	نهم	دهم
ΔT (°F)	۲۲	۱۵/۴	۱۷/۵	۱۴/۶	۱۱/۸	۱۱	۸/۴	۴/۸	۰	۰

جدول ۷- مقادیر بازدارنده با استفاده از روش همراهی برای نقاط عملیاتی زمستان ۱۳۸۷ در خط لوله ارومیه - میاندوآب

تری اتیلن گلیکول		دی اتیلن گلیکول		اتیلن گلیکول		اتانول		متانول		بازدارنده ΔT (°F)
lb/hr	W%	lb/hr	W%	lb/hr	W%	lb/hr	W%	lb/hr	W%	
۲۰/۵۴	۳۷/۹۶	۱۹/۵۷	۳۶/۸۵	۱۶/۸۹	۳۳/۵۹	۱۴/۴۴	۳۰/۲۷	۹/۹۷	۲۳/۱۹	۲۲
۱۷/۸۰	۲۹/۹۸	۱۶/۹۶	۲۹/۰۱	۱۴/۶۵	۲۶/۱۵	۱۲/۵۴	۲۳/۳۰	۸/۶۸	۱۷/۴۴	۱۵/۴
۱۹/۴۸	۳۲/۷۳	۱۸/۵۶	۳۱/۷۱	۱۶/۰۳	۲۸/۶۹	۱۳/۷۱	۲۵/۶۶	۹/۴۸	۱۹/۳۶	۱۷/۵
۱۷/۲۶	۲۸/۸۸	۱۶/۴۵	۲۷/۹۲	۱۴/۲۱	۲۵/۱۳	۱۲/۱۷	۲۲/۳۶	۸/۴۲	۱۶/۶۹	۱۴/۶
۱۵/۷۳	۲۴/۷۱	۱۵/۰۰	۲۳/۸۴	۱۲/۹۷	۲۱/۳۴	۱۱/۱۰	۱۸/۸۸	۷/۶۹	۱۳/۹۳	۱۱/۸
۱۵/۱۵	۲۳/۴۲	۱۴/۴۵	۲۲/۵۹	۱۲/۴۹	۲۰/۱۸	۱۰/۷۰	۱۷/۸۳	۷/۴۲	۱۳/۱۱	۱۱
۱۳/۰۶	۱۸/۹۴	۱۲/۴۶	۱۸/۲۲	۱۰/۷۸	۱۶/۱۸	۹/۲۴	۱۴/۲۲	۶/۴۱	۱۰/۳۳	۸/۴
۷/۸۶	۱۱/۷۸	۷/۴۵	۱۱/۲۹	۶/۴۹	۹/۹۴	۵/۵۷	۸/۶۵	۳/۸۷	۶/۱۸	۴/۸
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰

با استفاده از روش نیلسون اختلاف دما در مقابل درصد وزنی برای متانول به صورت نمودار شکل (۶) به دست می‌آید:

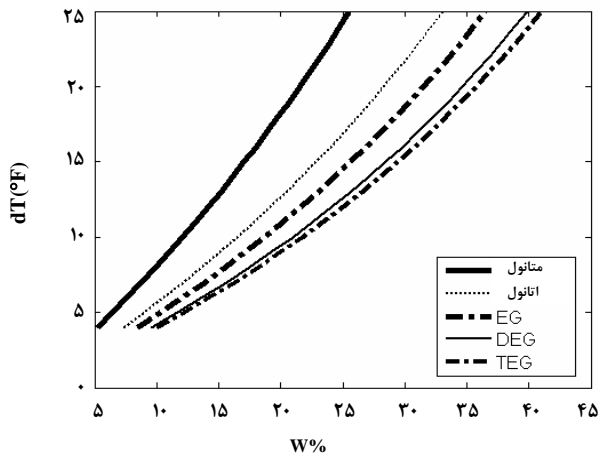


شکل ۶- نمودار اختلاف دما در مقابل درصد وزنی متانول با استفاده از روش نیلسون

این نمودار نسبت به نمودار قبلی برای متانول با داده‌های تجربی انطباق دارد و مشخص است که مقدار متانول بیشتری در مقایسه با محاسبات قبلی مورد نیاز است.

با استفاده از روش HWHYD نمودار اختلاف دما در مقابل درصد وزنی به صورت شکل (۷) است:

با استفاده از همین روش، نمودار اختلاف دما در مقابل درصد وزنی بازدارنده به صورت شکل (۵) می‌باشد:



شکل ۵- نمودار اختلاف دما در مقابل درصد وزنی بازدارنده ترمودینامیکی با استفاده از روش همراهی

آن‌طور که از شکل (۵) مشخص است داده‌های جدول (۷) بر آن منطبق می‌باشد و مقدار متانول در دماهای کمتر و فشار بالاتر نسبت به سایر بازدارنده‌ها کارایی دارد. البته باید فراریت و سایر اثرات جانبی متانول در مقایسه با سایر بازدارنده‌ها مد نظر قرار گیرد.

نمودارهای تعادلی آنها ترسیم و مقایسه شدند. در نهایت به این نتیجه رسیدیم که استفاده از متانول در مقایسه با سایر بازدارنده‌ها مناسب بوده است. البته زمانی که فراریت مهم باشد، بهتر است از اتانول به جای متانول استفاده شود. سایر بازدارنده‌ها برای رطوبت زدایی گاز در پالایشگاه کارایی بیشتری دارند.

۷- فهرست علائم و نشانه‌ها

W_w : مقدار درصد وزنی آب در گاز توسط روش بوکاکس

A : ثابت معادله (۱)

B : ثابت معادله (۱)

C_γ : ضریب تصحیح رابطه بوکاکس

λ_g : چگالی نسبی گاز

M_g : متوسط جرم مولکولی گاز طبیعی

M_a : متوسط جرم مولکولی هوا

W : درصد وزنی بازدارنده ترمودینامیکی در فاز آبی

M : جرم مولی بازدارنده ترمودینامیکی

K_H : ثابت معادله همراشیت

ΔT : تفاوت دمای تعادلی با دمای عملیاتی

Q_1 : شدت جریان گاز عبوری از خط به صورت روزانه بر حسب

(Mm^3/day)

w_1 : درصد وزنی بازدارنده مورد استفاده

X_i : مقدار بازدارنده مورد استفاده

Y_i : مقدار بازدارنده با درصد وزنی محاسبه شده

X_M : جزء مولی بازدارنده ترمودینامیکی

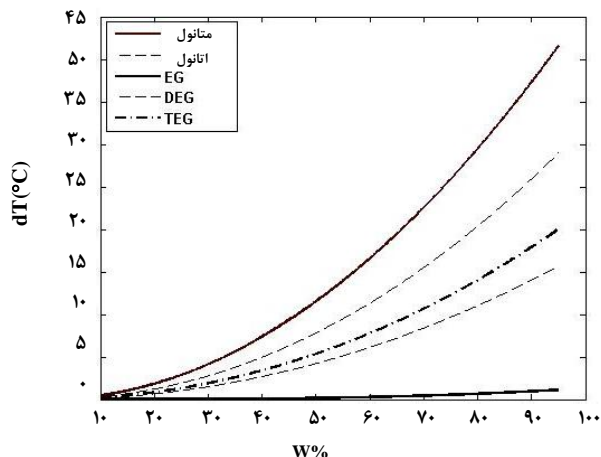
c_i : ثابت‌های معادله (۱۱)

P_0 : فشار استاندارد

P : فشار عملیاتی

P^{eq} : فشار تعادلی

T : دما



شکل ۷- نمودار اختلاف دما در مقابل درصد وزنی با استفاده از روش HWHYD

در این نمودار، اختلافی با سایر نمودارها مشاهده می‌شود، نمودار اتیلن گلیکول نشان می‌دهد که در مقایسه با نمودارهای دی اتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول مقدار بیشتری مورد نیاز می‌باشد تا نمودار تعادلی هیدرات را به سمت دمای کمتر سوق دهد.

آنچه که از تمامی نمودارها برمی‌آید استفاده از متانول ارجحیت دارد ولی در صورتی که فراریت، پارامتر مهمی در انتخاب بازدارنده باشد استفاده از اتانول به جای آن پیشنهاد می‌شود. از بازدارنده‌های سنگین تر مانند تری اتیلن گلیکول در پالایشگاه‌های گاز جهت رطوبت‌زدایی اولیه استفاده می‌گردد.

۶- جمع‌بندی

در این مقاله ابتدا به بررسی روش محاسبه مقدار آب موجود در گاز طبیعی، روشهای ترسیم نمودار تعادلی هیدرات‌های گاز، روشهای محاسبه مقدار بازدارنده‌های ترمودینامیکی پرداخته شد. سپس گزارش تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط تازه احداث شده آذربایجان مطرح گردید. محاسبه مقدار آب موجود در گاز طبیعی، نمودار تعادلی و نقاط عملیاتی تشکیل هیدرات توسط یکی از روشهای مطرح شده ترسیم و نقاط عملیاتی که در منطقه خطر تشکیل هیدرات قرار داشتند در نمودار مشخص و با استفاده از آن، مقدار کاهش دما برای جلوگیری از تشکیل هیدرات محاسبه و با استفاده از این مقادیر و سه روش مطرح شده مقدار بازدارنده و

- [1] Sloan, E.D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases". Second Edition. New York: Marcel Dekker.pp-156-162. (1998).
- [2] Notz P.K., P.C. Hawker. "Measurement and Prediction of Hydrate Formation Conditions for Dry Gas, Gas-Condensate and Black oil Reservoirs". In Offshore Technology Conference. Houston 6-9 May 1991. pp-6745. (1991).
- [3] Pickering, P.F., Edmonds, B.,. "Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production". Ultra deep Engineering Supplement to offshore Magazine, pp.74-89. (2003).
- [4] Gjertsen, L. H.,Hva koster en plug. In: "Hydrate-oljeindustriens usynlige problem barn, TEKNA course compendium, NTNU", January, p.10. (2000).
- [5] Xiao, C., Addharma, H.,. "Dual function inhibitors for methane hydrate". Chemical Engineering Science, vol 86, pp.541-583. (2009).
- [6] Carson, D.B., and Katz, D.L.,. "Natural Gas Hydrates". Petroleum Transactions, AIME, 146, pp.150-158. (1942).
- [7] Bukacek, R.F.. "Equilibrium Moisture Content of Natural Gases". Chicago: Research Bulletin IGT, vol 8, pp.198-200. (1959).
- [8] Khaled, A.,. "Evaluation of Empirical Correlations for Natural Gas Hydrate Predictions". Oil and Gas Business, King Saud University.pp.78-82. (2004).
- [9] Chen. G.J, Guo, T.M., "A new approach to gas hydrates modeling". Chemical Engineering Journal, vol 71, pp.145-151. (1998).
- [10] Berg, B. K. "Hydrate Prediction on a Microcomputer". In: SPE Symposium on Petroleum Industry Applications of Microcomputers, 15306 Vancouver 7-8 October. (1986).
- [11] Adisasmito, S., and Sloan, E.D. "Hydrates of Hydrocarbon Gases Containing Carbon-Dioxide". Journal of Chemical and Engineering Data, 37(3), pp.343-349. (1992).
- [12] Hammer Schmidt, E. G. "*Gas Hydrate Formations*". *Gas*, vol 15(5), pp. 30-34. (1939).
- [13] Arjmandi, M. Tohidi, B. "Is sub cooling the right driving force for testing low dosage hydrate inhibitors?" Chem. Eng. Sci, vol 60, pp.1313-1321. (2005).
- [14] Edmonds, B., et tal. "Controlling Remediation of Fluid Hydrates in Deepwater Drilling Operation". Ultra deep Engineering Supplement to offshore Magazine, March 2001, pp.7-10. (2001).
- [15] Nielson, R.B., and Bucklin, R.W. "Why not use methanol for hydrate control?" Hydro Proc, vol 55, pp.71-75. (1983).