Research Article

DOI: 10.22034/ijche.2024.411604.1342

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license(CC BY-NC-ND 4.0).

Comparison of the Performance of Different Anionic Resins in the Removal of Thermally Stable Salts in the Amin Unit of Ilam Gas Refining Company

M. Gravand, S. Asleshirin*

Department of Chemical Engineering, Borujerd Branch, Islamic Azad University, Borujerd, Iran

Email: Samira.Asleshirin@iau.ac.ir

Abstract

Thermally stable salts (HSS) produced in the process of gas sweetening in amine solution lead to problems such as amine inactivation, equipment corrosion and system capacity reduction, therefore due to the high amount of thermally stable salt in amine solution (MDEA) Ilam Gas Refining Company, removal of thermally stable salts by strong anionic resin beds INDION GS 300, Amberjet 4200 and Purolite A400 was carried out with the aim of selecting the most suitable resin to remove thermally stable salts of amine solution.The performance of the mentioned resins in the removal of thermally stable salts was investigated in three stages: primary reduction of resin (removal of primary chloride), reduction of amine solution (removal of thermally stable salt anions) and secondary reduction of resins. Finally, the anionic resin Amberjet 4200, due to the importance of parameters such as the lowest consumption of sodium hydroxide solution in the primary regeneration stage (4200 ml), less time for primary regeneration (150 min), the maximum amount of reduced amine solution (7400 ml), the maximum duration Regeneration time (360 min) the maximum removal rate of thermally stable salts (99.2%) in 30 minutes at the beginning of the amine solution regeneration process, the best performance in removing thermally stable salt anions after secondary reduction and economic issues compared to Two resins, Purolite A400 and INDION GS 300 were identified as the most suitable resins available for the reduction of amine solution.

Received: 13 August 2023
Accepted: 2 January 2024
Page Number: 47-58

Keywords:

Amine Solution,
Thermally Stable Salts,
Anionic Resin,
Ion Exchange Method,
Ilam Gas Refining Company

Please Cite this Article Using:

Gravand, M., & Asleshirin, S. (2025). Comparison of the Performance of Different Anionic Resins in the Removal of Thermally Stable Salts in the Amin Unit of Ilam Gas Refining Company. *Iranian Chemical Engineering Journal*, *23*(136), 47-58, [In Persian].

مقـــالـــه پـــژوهشی

DOI: 10.22034/ijche.2024.411604.1342

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license(CC BY-NC-ND 4.0).

مقایسهٔ عملکرد رزین‌های آنیونی مختلف در حذف نمک‌های پایدار حرارتی واحد آمین شرکت پالایش گاز ایلام

مجید گراوند، سمیرا اصل‌شیرین*

گروه مهندسی شیمی، واحد بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، بروجرد، ایران

پیام‌نگار: Samira.Asleshirin@iau.ac.ir

چکیده

در پالایشگاه‌های تصفیهٔ گاز ازجمله شرکت پالایش گاز ایلام، برای حذف ترکیبات اسیدی و شیرین‌سازی گاز از بازهایی مانند آلکانول آمین‌ها استفاده می‌شود. نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) Heat Stable Salt تولیدشده در فرایند شیرین‌سازی گاز در محلول آمین منجربه مشکلاتی هم‌چون غیرفعال‌شدن آمین، خوردگی تجهیزات و کاهش ظرفیت سامانه می‌شود؛ بنابراین، باتوجه‌به میزان بالای نمک پایدار حرارتی در محلول آمین Methyl DiEthanol amine (MDEA) شرکت پالایش گاز ایلام، حذف نمک‌های پایدار حرارتی به‌وسیلهٔ بسترهای رزینی آنیونی قوی INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 باهدف انتخاب مناسب‌ترین رزین برای حذف نمک‌های پایدار حرارتی محلول آمین عملیاتی شد. عملکرد رزین‌های مذکور در حذف نمک‌های پایدار حرارتی در سه مرحلهٔ احیای اولیهٔ رزین (حذف کلراید اولیه)، احیای محلول آمین (حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی) و احیای ثانویهٔ رزین‌ها بررسی شد. درنهایت رزین آنیونی Amberjet 4200 باتوجه‌به اهمیت مشخصه‌هایی هم‌چون کمترین مصرف محلول سدیم هیدروکسید در مرحلهٔ احیای اولیه (۴۲۰ml)، صرف مدت‌زمان کمتر برای احیای اولیه (۱۵۰min)، بیشترین میزان محلول آمین احیاشده (۷۴۰۰ml)، بیشترین مدت زمان احیا (۳۶۰min)، بیشترین میزان حذف نمک‌های پایدار حرارتی (۹۹٪/۲) در زمان ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند احیای محلول آمین، بهترین عملکرد در حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی بعد از احیای ثانویه و مسائل اقتصادی نسبت‌به دو رزین Purolite A400 و INDION GS 300 مناسب‌ترین رزین در دسترس برای احیای محلول آمین شناسایی شده‌است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۲
شماره صفحات: ۴۷ تا ۵۸

کلیدواژه‌ها:
محلول آمین،
نمک‌های پایدار حرارتی،
رزین آنیونی،
روش تبادل یونی

* بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکدهٔ فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:
گراوند، مجید، و اصل‌شیرین، سمیرا. (۱۴۰۳). مقایسهٔ عملکرد رزین‌های آنیونی مختلف در حذف نمک‌های پایدار حرارتی واحد آمین شرکت پالایش گاز ایلام، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، ۲۳ (۱۳۶)، ۴۷-۵۸.

۱. مقدمه

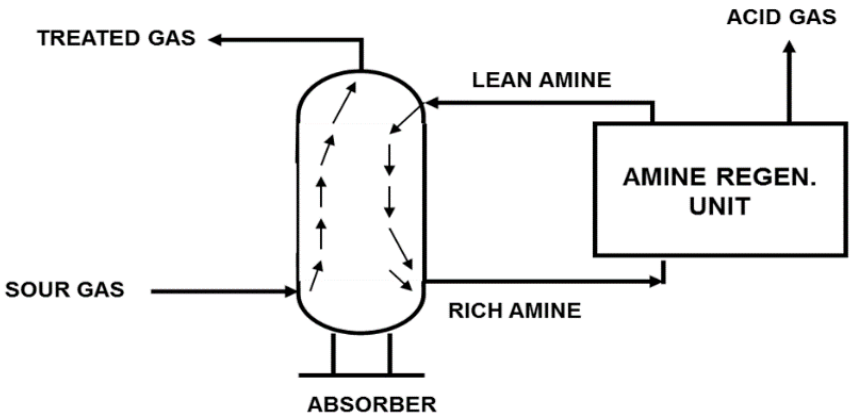
در پالایشگاه‌های گازی خوراک گاز ورودی معمولاً همراه با ناخالصی‌هایی مانند عوامل اسیدی ازجمله کربن دی‌اکسید (CO_2)، سولفید کربونیل (COS)، دی‌سولفید کربن (CS_2)، هیدروژن سولفید (H_2S)، مرکاپتان (RSH) و گوگرد عنصری با غلظت‌های مختلف است که همراه‌با گاز طبیعی از مخازن گازی خارج می‌شوند. وجود این آلاینده‌ها تقاضا را برای حذف و شیرین‌سازی گاز افزایش می‌دهد؛ چراکه حضور این عوامل همراه گاز طبیعی علاوه‌بر خوردگی در واحدها در مراحل انتقال، ذخیره‌سازی و پالایش مشکلات زیست‌محیطی جدی ایجاد خواهندکرد[۱]. از این رو، محدودیت‌های زیست محیطی، کاهش انتشار آلاینده‌ها برای برش‌های مختلف نفتی را الزام‌آور کرده‌است[۲]. بنابراین، در سراسر جهان شرکت‌های نفتی و گازی برای کاهش هزینه‌های جانبی و تعمیرات ناشی‌از حضور این گازهای اسیدی، توجه خاصی نسبت‌به بهبود عملکرد فرایند شیرین‌سازی گاز نشان می‌دهند[۳]. باتوجه‌به ناخالصی- که باید از گاز جدا شود- و هم‌چنین میزان غلظت آن؛ از روش‌های مختلفی، ازجمله روش جذب شیمیایی (آمین‌ها)، جذب فیزیکی (غربال‌های مولکولی)، نفوذ (غشا)، جذب فیزیکی و شیمیایی و تبدیل مستقیم به گوگرد برای شیرین‌سازی گاز استفاده می‌شود. کاربستِ روش جذب شیمیایی با حلال‌های آبی آلکانول آمین، امروزه به‌عنوان اساسی‌ترین و اقتصادی‌ترین روش حذف ترکیبات اسیدی و شیرین‌سازی گاز، محل توجه است[۲]؛ زیرا بعد از جذب‌شدن ترکیبات اسیدی با محلول آمین، می‌توان آن‌ها را جدا و ازنو استفاده کرد یا به‌عبارتی می‌توان آن‌ها را احیا کرد. از مشکلات عمده در واحد شیرین‌سازی گاز با حلال‌های آلکانول آمین، وجود آنیونی مزاحمی_ مانند (کلراید، سولفات، اگزالات و غیره)- و نیز محصولات حاصل‌از تخریب آمین- شامل آنیون‌های اسیدهای آلی مانند (استات، فرمات و غیره)- است که به تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) منجر می‌شوند[۴]. پیوند نمک‌های پایدار حرارتی با آمین باعث غیرفعال‌شدن و محدودکردن توانایی آمین‌ها می‌شود و از احیای مجدد آن‌ها جلوگیری می‌کند، درنتیجه باعث کاهش انتقال گازهای اسیدی می‌شود. این ترکیبات یونی آمینی به روش‌های معمول احیای آمین و به‌وسیلهٔ فیلترهای رایج نیز از محلول جدا نمی‌شوند؛ بنابراین، تعیین مقدار این مزاحمت‌ها در محلول‌های آمین بسیار مهم است.

به‌عنوان مثال؛ با تولید هر مول نمک پایدار حرارتی، یک مول حلال فعال از محلول خارج می‌شود و بارگذاری و کیفیت گاز شیرین کاهش می‌یابد. بنابراین، با افزودن محلول آمین تازه، قدرت آن در سطح مطلوب نگه داشته‌می‌شود تا جذب H_2S به‌خوبی انجام شود[۵]. علت تأثیر نمک‌های پایدار حرارتی بر کیفیت گاز شیرین در واکنش تعادلی جذب نهفته است:

$$H_2S + R_3N \leftrightarrow R_3NH^+ + HS^- \qquad (۱)$$

طبق این رابطه، اگر به‌دلیل وجود ترکیبات پایدار حرارتی غلظت آمین پروتونه‌شده افزایش یابد، واکنش به‌سمت چپ متمایل می‌شود؛ درنتیجه مقدار H_2S در گاز شیرین بیشتر می‌شود.

روش‌های مختلفی ازجمله خنثی‌سازی، دور ریختن محلول آمین کارکرده، فیلتراسیون ذرات معلق، الکترودیالیز، ریکلایم حرارتی آمین و استفاده‌از بستر تعویض یونی برای حذف و کنترل HSS محلول آمین پالایشگاه‌های گازی وجود دارد[۳]. ازجمله راه‌های بسیار مؤثر و به‌صرفه در حذف HSS طراحی و نصب واحدهای رزین تبادل یونی است، رزین‌هایی که پس‌از اشباع‌شدن از مواد HSS قابل احیا و بازسازی هستند[۶]. باتوجه‌به مشکلات موجود در واحد آمین پالایشگاه گاز ایلام، اقدام‌به بررسی حذف HSS موجود در محلول متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌وسیلهٔ بسترهای تعویض یونی شده‌است. چنان‌که در شکل (۱) پیدا است، در فرایند شیرین‌سازی گاز، بعد از انتقال گاز از چاه، گازی که باخود عوامل اسیدی دارد (به‌اصطلاح گاز ترش)، از پایین برج وارد برج جذب می‌شود. گاز و محلول آمین به‌صورت ناهمسو باهم در تماس قرار می‌گیرند و H_2S و CO_2 در محلول آمین جذب می‌شوند. سپس، گازهای هیدروکربن شیرین از بالای برج جذب خارج می‌شوند. محلول آمینی که غنی‌از H_2S و CO_2 شده‌است، از پایین برج خارج و به مخزن جذب آمین وارد می‌شود، اما گاز شیرین پس از خروج، از بالای برج جذب وارد مخزن کوچکی در مجاورت خود می‌شود تا آمین خروجی به‌همراه گاز شیرین ازنو ته‌نشین شود و گاز برای گرفتن مرکاپتان‌های باقی‌مانده به واحد مراکس فرستاده می‌شود[۷].



شکل ۱. طرحوارهٔ فرایند شیرین‌سازی گاز مایع.

Figure 1. Schematic of the liquid gas sweetening process.

این واکنش برپایهٔ واکنش بین یک باز ضعیف (آلکانول آمین) و اسید ضعیف (CO_2,H_2S) است که طبق واکنش‌های (۲) تا (۴) منجربه تولید نمک آمین- اسید می‌شود[۸].

$$R-NH_2 + H_2S \longrightarrow RNH_3 + HS \qquad (۲)$$

$$R-NH_2 + CO_2 \longrightarrow RNHCO_2 + H \qquad (۳)$$

$$R-NH_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow RNH_3 + HCO_3 \qquad (۴)$$

یکی‌از مهم‌ترین آلاینده‌های آمین، نمک‌های پایدار حرارتی است که حد مجاز مجموع آنیون‌های پایدار حرارتی تا ۱/۲ درصد وزنی محلول است، اما بهتر است از ۰/۵ درصد کل محلول تجاوز نکند؛ زیرا هنگامی‌که غلظت آن‌ها از حد مجاز تجاوز می‌کند، موجب بروز مشکلات عمده‌ای ازجمله غیرفعال‌شدن آمین و هم‌چنین افزایش سرعت خوردگی می‌شود. پدیدهٔ تبادل یون اولین‌بار در سال ۱۸۵۰ و پس‌از مشاهدهٔ توانایی خاک‌های زراعی در تعویض برخی‌از یون‌ها مثل آمونیوم با یون کلسیم و منیزیم موجود در ساختمان آن‌ها گزارش شده‌است[۹]. باانجام آزمایش‌های متعددی در سال ۱۸۷۰ ثابت شد که بعضی از کانی‌های طبیعی به‌خصوص زئولیت‌ها، توانایی انجام تبادل یون را دارند. این مواد، یون‌های سختی‌آور آب را مانند کلسیم و منیزیم، حذف و به‌جای آن یون سدیم آزاد می‌کردند؛ از این رو، به زئولیت‌های سدیمی مشهور شدند[۱۰]، استفاده‌از زئولیت‌های سدیمی در تصفیهٔ آب برتری‌های زیادی داشت، چراکه ازطرفی نیازی به حضور مواد شیمیایی نداشتند و از طرفی دیگر، اثرات جانبی نیز نداشتند[۲]، اما زئولیت‌های سدیمی دارای محدودیت‌هایی بودند؛ این زئولیت‌ها فقط می‌توانستند سدیم را جای‌گزین کلسیم و منیزیم محلول در آب کنند و آنیون‌هایی ازقبیل سولفات، کلراید و سیلیکات‌ها بدون تغییر باقی می‌ماندند[۱۱]، پس‌از انجام تحقیقات در اواسط دههٔ ۱۹۳۰ در هلند زئولیت‌هایی ساخته شد که به‌جای سدیم فعال، هیدروژن فعال داشتند؛ این زئولیت‌ها که به تعویض‌کننده‌های کاتیونی هیدروژنی معروف شدند، قابلیت کاهش قلیائیت آب را داشتند[۱۲]. در سال ۱۹۴۴ برای بهبود فناوری تصفیهٔ آب، تحقیقات گسترده‌ای انجام شد که باعث تولید رزین‌های تعویض یونی شد [۱۳]. کاربرد صنعتی استفاده‌از رزین‌های تبادل یونی در احیای مولکول‌های آمین با عبور از یک بستر رزین آنیونی تبادل یونی قوی، یون کلراید موجود در محلول با یون هیدروکسید جای‌گزین انجام می‌شد[۸]). امروزه نیز از رزین‌های آنیونی و کاتیونی عموماً برای تصفیهٔ آب و حذف یون‌های نامطلوب در صنایع پالایشگاهی از واحد آمین استفاده می‌شود[۱۴]. در تحقیقی، از رزین‌های تبادل یونی در فرایند حذف نمک‌های پایدار حرارتی برای حذف آنیون‌های اکسیژن‌دار دوظرفیتی گوگرد استفاده شده‌است [۱۵]، آتش‌جامه و همکاران از بسترهای تبادل یونی برای حذف و کنترل مقدار نمک‌های پایدار حرارتی به‌مقدار کمتر از ۳٪ وزنی در محلول دی‌اتانول‌آمین استفاده کردند[۱۶]. متالیونایت و همکاران عملکرد رزین‌های آنیونی AMBERLITE IRA-93RF، Purolite A-500، Purolite A-845 را در حذف آنیون‌های استات، تیوسولفات، سولفات و سولفیت مقایسه کردند.

ظرفیت جذب رزین‌های برپایهٔ -CL، شامل - AMBERLITE IRA 93RF، Purolite A-845، Purolite A-500 و AB-17-8 تحت شرایط آزمایش به‌ترتیب ۱/۵۰، ۱/۹۵، ۰/۹۷ و ۱/۸۲ meq/cm3 است. درنتیجه، آن‌ها با مقایسهٔ عملکرد رزین‌های مورد ارزیابی اعلام داشتند که رزین Purolite A-845 بهترین ظرفیت جذب را در بین رزین‌های مورد بررسی دارد؛ به‌طوری‌که این رزین می‌تواند به‌طور کامل تمام آنیون‌ها را- به‌استثنای آنیون استات که تنها تا حدی جذب می‌شود- جذب کنند[۶,۱۷].

۲. مواد مورد استفاده در آزمایشگاه

مواد اولیهٔ مورد استفاده برای حذف نمک‌های پایدار حرارتی محلول آمین به‌وسیلهٔ رزین‌های آنیونی در جدول (۱) بیان شده‌است.

جدول ۱. مواد اولیهٔ مورد استفاده برای حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی محلول آمین.

Table 1. Raw materials used to remove thermally stable salt anions from amine solution.

Chemical mixture	Chemical formula
Sodium hydroxide	NaOH
Methyl diethanolamine (MDEA)	$C_5H_{13}NO_2$
GS-300 resin	$R-N^+(CH_3)_3$
Amberjet 4200 resin	$C_{22}H_{31}ClN$
Purolite A400 resin	------
Distilled water	H_2O

آنیون‌هایی مانند کلراید، فرمات، استات و غیره با تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی با محلول آمین باعث غیرفعال‌کردن و محدودکردن توانایی محلول آمین می‌شوند. در این مقاله، محلول متیل‌دی‌اتانول آمین واحد شرکت پالایش گاز ایلام برای انجام آزمایش‌ها و کاهش نمک‌های پایدار حرارتی، استفاده‌شده‌است. میزان آنیون‌های آلی و غیر آلی همراه محلول آمین مورد استفاده به‌وسیلهٔ دستگاه یون کروماتوگرافی IC اندازه گرفته‌شده در جدول (۲) نشان داده شده‌است.

جدول ۲. غلظت آنیون‌های آلی و غیر آلی موجود در محلول آمین (MDEA) مورد استفاده.

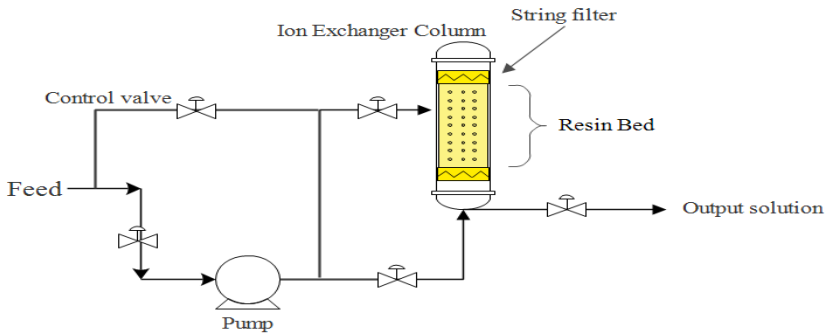
Table 2. Concentration of organic and inorganic anions in amine solution (MDEA) used.

Organic anions	Concentration (ppm)	Inorganic anions	concentration (ppm)
Acetate	897.662	chloride	21.741
format	1217.043	Sulphate	111.159
oxalate	57.025	------	------

باتوجه‌به این‌که در محلول آمین، شاخص‌های قابل جداسازی آنیون‌های نمک‌های پایدار حرارتی هستند، در این مقاله رزین‌های آنیونی قوی، مانند INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 برای حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی محلول آمین بررسی شدند. رزین آنیونی INDION GS 300 دارای فرمول شیمیایی $R-N^+(CH_3)_3$ است. این رزین تبادل‌کنندهٔ آنیونی قوی است که دارای گروه‌های عاملی بنزیل‌تری‌متیل‌آمین $[-N^+(CH_3)_3]$ است. R در فرمول شیمیایی این رزین معرف شبکهٔ پلیمری رزین است. رزین Amberjet 4200 یک رزین آنیونی قوی است که برای حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی محلول آمین (MDEA) از آن استفاده شد. رزین آنیونی Amberjet 4200 با فرمول شیمیایی $C_{22}H_{31}ClN$ دارای گروه‌های عاملی تری‌متیل آمونیوم است. رزین Purolite A400 یک رزین آنیونی با ظرفیت عملیاتی بالا است که برای حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی محلول آمین استفاده شد. رزین آنیونی Purolite A400 دارای گروه‌های عاملی کاتیون آمونیوم نوع چهارم است.

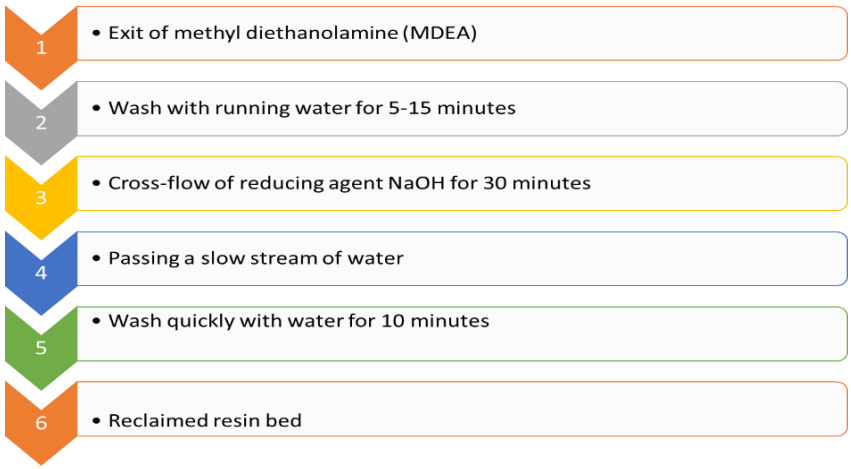
۳. روش انجام آزمایش

آزمایش‌ها برای حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی از محلول متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌وسیلهٔ هر سه رزین در سه مرحلهٔ احیای اولیهٔ رزین‌ها، احیای محلول آمین (اشباع رزین) و احیای ثانویهٔ بستر رزین‌ها بعد از احیای محلول آمین انجام شد. طرحوارهٔ فرایند انجام‌شده در شکل (۲) و دیاگرام احیای ثانویهٔ بستر رزینی در شکل (۳) آورده شده‌است.



شکل ۲. طرحوارهٔ فرایند انجام‌شده در آزمایشگاه.

Figure 2. Schematic of the process carried out in the laboratory.



شکل ۳. دیاگرام احیای ثانویهٔ بستر رزینی.

FIGURE 3. DIAGRAM OF SECONDARY REGENERATION OF RESIN BED.

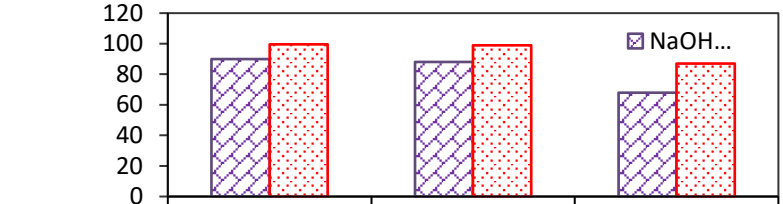
۴. نتایج

۴-۱ تأثیر غلظت محلول سدیم هیدروکسید برروی احیای اولیهٔ رزین‌های مورد استفاده

چنان‌که در شکل (۴) قابل مشاهده است، عمل احیای اولیهٔ رزین با محلول سدیم هیدروکسید wt ۱۰٪ نتایج بهتری داشته‌است؛ زیرا با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید به‌عنوان احیاکننده در حجم ثابت تعداد مولکول‌های (OH) در دسترس واکنش افزایش یافته که این امر می‌تواند سبب افزایش سطح تماس با رزین و هم‌چنین افزایش فرایند تبادل یون شود که درنهایت سبب کاهش یون کلراید و احیای هرچه بیشتر رزین مد نظر می‌شود.

۴-۲ بررسی احیای اولیهٔ رزین‌های INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400

چنان‌که در جدول (۳) ملاحظه می‌شود، رزین آنیونی INDION GS 300 با بیشترین مقدار یون Cl^- اولیه نسبت‌به دو رزین دیگر، علاوه‌بر مصرف محلول سدیم هیدروکسید بیشتر، مدت‌زمان بیشتری طول کشیده تا احیا شود. بنابراین، می‌توان گفت که احیای اولیهٔ رزین INDION GS 300 باتوجه‌به مصرف بالای محلول سدیم هیدروکسید، آب، زمان و صرف انرژی از لحاظ اقتصادی به‌صرفه نیست؛ اما رزین Amberjet 4200 باتوجه‌به این‌که نسبت‌به رزین Purolite A400 دارای مقدار یون Cl^- بیشتری است، اما در مدت‌زمان کمتر و هم‌چنین مصرف کمتر محلول سدیم هیدروکسید احیا شده‌است، که این خود می‌تواند نشان‌دهندهٔ توانایی بالای این رزین آنیونی باشد.



	Amberjet4200	Purolite A400	INDION GS300
NaOH 5%	90	88	68
NaOH10%	99/5	99	87

شکل ۴. تأثیر غلظت محلول سدیم هیدروکسید برروی احیای اولیهٔ رزین‌های مورد استفاده.

Figure 4. Investigating the effect of sodium hydroxide solution on the initial regeneration of used resins.

جدول ۳. مقایسهٔ احیای اولیهٔ رزین‌های INDION GS 300، AMBERJET 4200 و PUROLITE A400.

TABLE 3. COMPARISON OF INITIAL REGENERATION OF INDION GS 300, AMBERJET 4200 AND PUROLITE A400 RESINS.

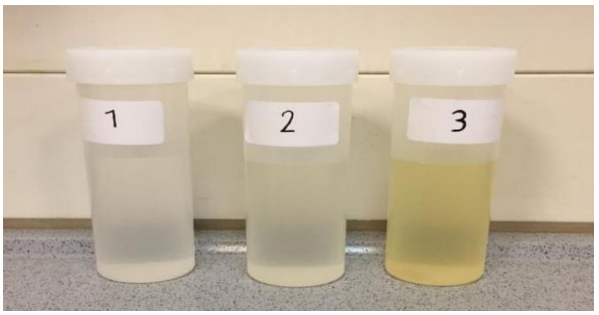
RESIN	AMOUNT OF Cl^- IONS (MG/LIT)	THE AMOUNT OF SOLUTION USED (NAOH)(ML)	RECOVERY TIME (MIN)
INDION GS 300	30000	8000	300
Purolite A400	19000	4800	180
Amberjet 4200	21339	4000	150

می‌توان گفت رزین Purolite A400 در زمان‌های اولیه به‌علت دردسترس‌بودن میزان زیادی یون کلراید در سطح رزین و هم‌چنین یون OH در دسترس واکنش، فرایند جای‌گزینی یون OH و Cl^- با سرعت بالایی انجام می‌شود، اما در ادامه کاهش یون Cl^- با سرعت کمتری بوده و درنهایت به تعادل نزدیک شده‌است؛ زیرا باگذشت زمان و جای‌گزینی هرچه بیشتر یون OH محلول سدیم هیدروکسید با یون Cl^- رزین، یون‌های Cl^- سطح رزین در دسترس فرایند کاهش می‌یابد، درنتیجه فرایند جای‌گزینی یون OH با Cl^- با سرعت کمتری انجام می‌شود. بنابراین، قسمت اعظمی از یون‌های کلراید سطحی در ابتدا در اختیار فرایند تبادل یون قرار گرفته‌است. لذا، باگذشت زمان یون OH با یون‌های Cl^- موجود در تخلخل‌ها و سطوح داخلی رزین بیشتر جای‌گزین شده‌است، به همین دلیل، جای‌گزینی با سرعت کمتری انجام گرفته است.

۴-۳ احیای آمین به‌وسیلهٔ رزین‌های INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400

فرایند احیای آمین با هر سه رزین، تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی (۲۵-۳۰ °C، دبی ۲۲ ml/min، میزان ۱۰۰ gr از رزین مد نظر و محلول آمین با میزان آنیون‌های نمک پایدار حرارتی یکسان) انجام شد. زمان انجام فرایند، میزان آمین احیاشده و درنهایت میزان نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) ازجمله مشخصه‌های بسیار مهم و تأثیرگذار برای انجام اقتصادی فرایند احیای محلول آمین با بازدهی بالا است. به‌طوری‌که هرچه رزین مورد نظر زمان بیشتری فرایند احیا محلول آمین را انجام دهد (به‌عبارت دیگر دیرتر اشباع شود) و حجم بیشتری آمین را احیا کند (کاهش هرچه بیشتر نمک‌های پایدار حرارتی) مناسب‌تر است. بدین منظور، تحت شرایط یکسان ذکرشده، احیای محلول آمین با رزین‌های مورد نظر انجام شده‌است.

همان‌طورکه در شکل (۵) گزارش شده، رزین Amberjet 4200 تأثیر چشم‌گیری در حذف رنگ آمین داشته‌است، به‌گونه‌ای که تغییرات رنگ محلول آمین در ظرف شمارهٔ (۱) فرایند احیای آمین را (کاهش نمک‌های پایدار حرارتی) در بازه زمانی ۲۱۰-۳۰ دقیقه نشان می‌دهد که کاملاً به‌صورت شفاف است، که این خود نشان‌دهندهٔ توانایی بالای رزین Amberjet 4200 در انجام فرایند تبادل یون و حذف نمک‌های پایدار حرارتی است.



شکل ۵. روند تغییرات رنگ محلول آمین در فرایند تبادل یون با رزین Amberjet 4200.

FIGURE 5. COLOR CHANGE TREND OF AMINE SOLUTION IN ION EXCHANGE PROCESS BY AMBERJET 4200 RESIN.

همان‌گونه‌که در نمودار (۹) ملاحظه می‌شود، توانایی رزین INDION GS 300 نسبت‌به دو رزین AMBERJET 4200 و PUROLITE A400 بسیار کمتر است، به‌طوری‌که در زمان ۱۵۰ دقیقه کاملاً اشباع شده‌است و در ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند و دردسترس‌بودن سطح بسیار زیادی از رزین تنها ۷۷/۵٪ استات، ۷۸/۵ فرمات، ۷۷/۴ سولفات، ۸۲/۴ اگزالات و ۷۹/۲ کلراید کاهش یافته‌است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که توانایی رزین INDION GS 300 در جای‌گزینی آنیون‌های نمک پایدار حرارتی با OHهای سطح خود نسبت‌به دو رزین AMBERJET 4200 و PUROLITE A400 کمتر بوده که درنتیجه این امر دارای عملکرد ضعیف‌تری بوده‌است. علاوه‌بر این، چنان‌که در شکل (۶) مشاهده می‌شود بستر رزینی INDION GS 300 از قسمت بالا، بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، تغییر رنگ داده و تقریباً سیاه شده‌است. این تغییر رنگ بستر رزین برروی دبی محلول آمین ورودی به بستر رزینی تأثیر گذار بود که دلیل این امر چسبندگی ذرات رزین به همدیگر و غیرفعال‌شدن آن‌ها است.

شکل ۶. تغییر رنگ بستر رزین INDION GS 300.

Figure 6. Color change of INDION GS 300 resin substrate.

نتایج گزارش‌شده برای هر سه رزین مورد بررسی، نشان‌دهندهٔ این موضوع است که هر سه رزین نسبت‌به استات زودتر اشباع شدند یا به‌عبارت دیگر عملکرد ضعیف‌تری در حذف آنیون استات داشته‌اند؛ اما هر سه رزین توانایی بالایی در حذف آنیون‌های اگزالات و سولفات داشته‌اند، به‌طوری‌که حتی دو رزین AMBERJET 4200 و Purolite A400 بعد از گذشت زمان اشباع باز نسبت‌به یون اگزالات اشباع نشده‌اند و توانایی حذف ۱۰۰٪ این آنیون را داشته‌اند. در این مورد می‌توان گفت که هرچه ظرفیت یون بیشتر باشد، تمایل بیشتری در جذب‌شدن با رزین دارد و برای یون‌های با ظرفیت یکسان ضریب گزینش متفاوت است و بستگی‌به وزن مولکولی دارد. هم‌چنین هرچه اندازهٔ یون کوچک‌تر باشد، تمایل جذب بیشتر است. علاوه‌بر این، ترتیب حذف آنیون‌ها به‌کمک رزین‌های آنیونی که به‌صورت زیر است، نشان می‌دهد که تازمانی‌که یون سولفات و کلراید در محلول آمین وجود دارد، احتمال جذب‌شدن یون استات با رزین آنیونی ضعیف است.

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > I^- > NO_3^- > HSO_4^- > Cl^- > HCO_3^- > CH_3COO^- > OH^- > F^- > HSO_3^-$$

در جدول (۴) سه مشخصهٔ میزان محلول آمین احیاشده (محلولی که آنیون‌های نمک پایدارحرارتی آن کاهش یافته‌است)، مدت‌زمان احیا (مدت‌زمانی که رزین‌ها قبل‌از اشباع‌شدن، توانایی حذف آنیون‌ها را داشته‌اند)، زمان اشباع و میزان نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) در زمان ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند احیا برای هر سه رزین آنیونی INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 در شکل (۷) مقایسه شده‌است. همان‌طورکه ملاحظه می‌شود، رزین آنیون Amberjet 4200 با ۷۴۰۰ میلی‌لیتر محلول آمین احیاشده، ۳۶۰ دقیقه مدت‌زمان احیا و حذف ۹۹/۲٪ حذف نمک‌های پایدار حرارتی در ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند احیا نسبت‌به دو رزین دیگر، عملکرد بهتر و ظرفیت جذب بیشتری داشته‌است، اما رزین INDION GS 300 با ۲۸۰۰ میلی‌لیتر محلول آمین احیاشده، ۱۲۰ دقیقه مدت‌زمان احیا و حذف ۷۸/۲٪ نمک‌های پایدار حرارتی عملکرد ضعیف‌تر و ظرفیت جذب کمتری داشته‌است. بنابراین، باتوجه‌به مسائل اقتصادی و اهمیت زمان احیای محلول آمین می‌توان گفت که رزین آنیونی Amberjet 4200 با ظرفیت بالاتر، نسبت‌به دو رزین بررسی‌شدهٔ دیگر برای احیای محلول آمین حاوی

نمک‌های پایدار حرارتی مناسب‌تر و از لحاظ اقتصادی به‌صرفه‌تر است.

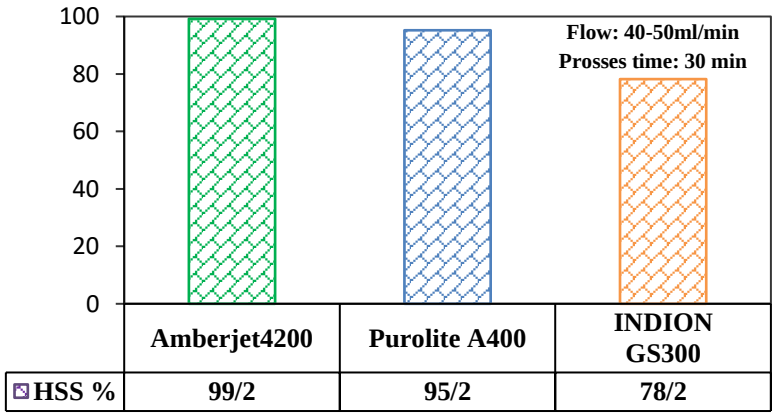
۴-۴ احیای ثانویهٔ رزین‌های آنیونی INDION GS 300، AMBERJET 4200 و PUROLITE A400

در جدول (۵) دو مشخصهٔ میزان مصرف محلول سدیم هیدروکسید و مدت‌زمان احیای ثانویه برای هر سه رزین INDION GS 300، Amberjet 4200 و PUROLITE A400 مقایسه شده‌است. چنان‌که پیدا است، رزین آنیونی INDION GS 300 با بیشترین مصرف محلول سدیم هیدروکسید (۴۸۰۰ml) و مدت‌زمان ۱۵۰ دقیقه نسبت‌به دو رزین دیگر عملکرد ضعیف‌تری داشته‌است و باتوجه‌به صرف زمان بیشتر، بیشترین مصرف محلول سدیم هیدروکسید و آب، از لحاظ اقتصادی به‌صرفه نیست؛ اما رزین آنیونی Amberjet 4200 با کم‌ترین زمان احیای ثانویه (۶۰ min) و مصرف ۱۸۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید، بهترین عملکرد را داشته‌است که می‌توان گفت نسبت‌به دو رزین Purolite A400 و INDION GS 300 ازنظر اقتصادی به‌صرفه است.

جدول ۴. مقایسهٔ احیای محلول آمین با رزین‌های INDION GS 300، AMBERJET 4200 و PUROLITE A400.

TABLE 4. COMPARISON OF AMINE SOLUTION REDUCTION BY INDION GS 300, AMBERJET 4200 AND PUROLITE A400 RESINS.

RESIN	RECOVERY TIME (MIN)	SATURATION TIME (MIN)	REDUCTION AMOUNT OF AMINE SOLUTION (MDEA)(ML)
INDION GS 300	120	150	2800
Purolite A400	210	240	4500
Amberjet 4200	360	390	7400



شکل ۷. مقایسهٔ حذف نمک‌های پایدار حرارتی با سه رزین INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 در زمان ۳۰ دقیقه.

FIGURE 7. COMPARISON OF THE REMOVAL OF THERMALLY STABLE SALTS BY THREE RESINS INDION GS 300, AMBERJET 4200 AND PUROLITE A400 IN 30 MINUTES.

جدول ۵. مقایسهٔ احیای ثانویهٔ رزین‌های INDION GS 300، AMBERJET 4200 و PUROLITE A400.

TABLE 5. COMPARISON OF SECONDARY REGENERATION OF INDION GS 300, AMBERJET 4200 AND PUROLITE A400 RESINS.

RESIN	THE AMOUNT OF SOLUTION USED (NAOH)(ML)	DURATION OF SECONDARY RESUSCITATION (MIN)
INDION GS 300	4800	150
Purolite A400	3200	90
Amberjet 4200	1800	60

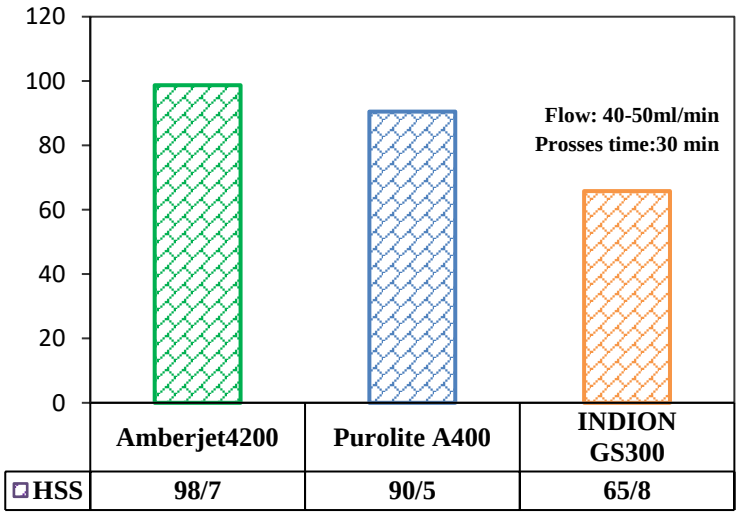
۴-۵ بررسی احیای محلول آمین به‌وسیلهٔ رزین‌های احیاشده (احیای ثانویه)

در جدول (۶) سه مشخصهٔ میزان محلول آمین احیاشده (محلولی که نمک‌های پایدارحرارتی آن حذف شده‌است)، مدت‌زمان احیا (مدت‌زمانی که رزین‌ها قبل‌از اشباع‌شدن توانایی حذف آنیون‌ها را داشته‌اند)، زمان اشباع و میزان نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) در زمان ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند احیا برای هر سه رزین آنیونی INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 در شکل (۸) مقایسه شده‌است. چنان‌که ملاحظه می‌شود، رزین آنیونی احیاشدهٔ INDION GS 300 با ۱۸۰۰ میلی‌لیتر محلول آمین احیاشده، ۶۰ دقیقه زمان احیا و ۶۵/۸٪ حذف نمک‌های پایدار حرارتی در ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند احیای محلول آمین، نسبت‌به دو رزین احیاشدهٔ Amberjet 4200 و Purolite A400 عملکرد ضعیف‌تری داشته‌است و به‌نظر می‌رسد که پس‌از اشباع‌شدن این رزین کارایی خود را از دست دهد و احیاکردن آن، باتوجه‌به بازدهی ضعیف آن در حذف نمک‌های پایدار حرارتی، مسائل اقتصادی، مصرف آب، محلول سدیم هیدروکسید و زمان به‌صرفه نیست. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که احیای ثانویهٔ رزین‌ها با کاهش بازدهی و عملکرد آن‌ها در حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی همراه است و با افزایش تعداد دفعات احیا و زمان احیا، عمر رزین کاهش می‌یابد.

جدول ۶. مقایسهٔ احیای محلول آمین به‌وسیلهٔ رزین‌های احیاشده INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400.

Table 6. Comparison of reduction of amine solution by reduced resins INDION GS 300, Amberjet 4200 and Purolite A400.

Resin	Recovery time (min)	Saturation time (min)	Reduction amount of amine solution (MDEA)(ml)
INDION GS 300	60	90	1800
Purolite A400	180	210	4300
Amberjet 4200	270	300	6200



شکل ۸. مقایسهٔ حذف نمک‌های پایدار حرارتی به‌وسیلهٔ سه رزین احیاشده INDION GS 300، Amberjet 4200 و Purolite A400 در زمان ۳۰ دقیقه.

Figure 8. Comparison of the removal of thermally stable salts by three regenerated resins INDION GS 300, Amberjet 4200 and Purolite A400 in 30 minutes.

به‌طور کلی باتوجه‌به نتایج ارائه‌شده در مراحل احیای اولیه، احیای محلول آمین و درنهایت احیای ثانویهٔ محلول آمین به‌وسیلهٔ رزین‌های احیاشده، می‌توان گفت که رزین آنیونی AMBERJET 4200 باتوجه‌به اهمیت مشخصه‌هایی هم‌چون کمترین مصرف محلول سدیم هیدروکسید در مرحلهٔ احیای اولیه (۴۲۰۰ml)، صرف مدت‌زمان کمتر برای احیای اولیه (۱۵۰min)، بیشترین میزان محلول آمین احیاشده (۷۴۰۰ml)، بیشترین مدت زمان احیا (۳۶۰min)، بیشترین میزان حذف نمک‌های پایدار حرارتی (۹۹/۲٪) در زمان ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند احیای محلول آمین، بهترین عملکرد در حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی پس‌از احیای ثانویه و مسائل اقتصادی، نسبت‌به دو رزین PUROLITE A400 و INDION GS 300 مناسب‌ترین رزین در دسترس برای احیای محلول آمین شناسایی شده‌است.

۵. نتیجه‌گیری

باتوجه‌به آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق، می‌توان گفت که افزایش غلظت محلول سدیم هیدروکسید از ۵٪ به ۱۰ wt٪ باعث افزایش بازدهی احیای اولیه (حذف کلراید) رزین‌های آنیونی مورد بررسی می‌شود، هم‌چنین درزمینهٔ احیا نتایج زیر حاصل شده‌است:

- احیای اولیهٔ رزین‌های INDION GS 300، AMBERJET 4200 و PUROLITE A400 تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی انجام شد. رزین AMBERJET 4200 با ۱۵۰ دقیقه زمان و مصرف ۴۰۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید نسبت‌به دو رزین دیگر در کمترین زمان و کمترین مصرف محلول سدیم هیدروکسید احیا شد.
- رزین AMBERJET 4200 نسبت‌به دو رزین دیگر با ۳۶۰ دقیقه مدت زمان احیا و ۷۴۰۰ محلول آمین احیاشده، توانایی بیشتری در احیای محلول آمین (حذف آنیون‌های نمک پایدار حرارتی) دارد.
- رزین AMBERJET 4200 تأثیر چشم‌گیری در بهبود رنگ محلول آمین احیاشده دارد که این نشان‌دهندهٔ توانایی این رزین است.
- رزین AMBERJET 4200 بازدهی بالایی (۹۹/۹ ٪) در حذف نمک‌های پایدار حرارتی در زمان ۳۰ دقیقهٔ ابتدای فرایند دارد.
- رزین AMBERJET 4200 بعد از احیای ثانویه با ۶۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آمین احیاشده و ۲۷۰ دقیقه مدت‌زمان احیا و بازدهی ۹۸/۷٪ حذف نمک‌های پایدار حرارتی نسبت‌به دو رزین احیاشدهٔ INDION GS 300 و PUROLITE A400 توانایی بیشتری در احیای محلول آمین داشته‌است.

۶. تقدیر و تشکر

از پالایشگاه گاز ایلام که با حمایت مالی و در اختیار قراردادن امکانات آزمایشگاهی، ما را در انجام این تحقیق یاری رساندند کمال تشکر را داریم.

مراجع

[1] Karimi, A., Fatehifar, E., Alizadeh, R., & Ahadzadeh, I. (2017). Regeneration of spent caustic of olefin unit in a bubble column reactor: treatment and recovery optimization. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *36*(2), 341-347.

[2] Qeshta, H. J., Abuyahya, S., Pal, P., & Banat, F. (2015). Sweetening liquefied petroleum gas (LPG): Parametric sensitivity analysis using Aspen HYSYS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *26*, 1011-1017.

[3] Kohl, A. L., & Nielsen, R. (1997). *Gas purification*. Elsevier.

[4] Haws, R. (2001). Contaminants in amine gas treating. *CCR Technologies inc*, *11375*.

[5] Abkhiz, V., & Heydari, I. (2014). Comparison of amine solutions performance for gas sweetening. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *9*(5), 656-662.

[6] Matulionytė, J., Vengris, T., Ragauskas, R., & Padarauskas, A. (2007). Removal of various components from fixing rinse water by anion-exchange resins. *Desalination*, *208*(1-3), 81-88.

[7] Wang, Y., Li, W., Yan, H., & Xu, T. (2018). Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electrodialysis. *Journal of industrial and engineering chemistry*, *57*, 356-362.

[8] Rooney, P. C., DuPart, M. S., & Bacon, T. R. (1997). Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity: Part 2. *Hydrocarbon Processing*, *76*(4).

[9] Rooney, P. C., & DuPart, M. (2000, March). Corrosion in alkanolamine plants: causes and minimization. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-00494). NACE.

[10] Sedighi, M. (2022). Using Modified Clinoptilolite to Remove Sulfate and Nitrate Ions from Aqueous Solution in Adsorption Process. *Iranian Chemical Engineering Journal*, *21*(121), 7-20. doi: 10.22034/ijche.2021.283820.1111

[11] Stewart, E. J., & Lanning, R. A. (1994). Reduce amine plant solvent losses; Part 1. *Hydrocarbon Processing;(United States)*, *73*(5).

[12] Kadnar, R., & Rieder, J. (1995). Determination of anions in amine solutions for sour gas treatment. *Journal of Chromatography A*, *706*(1-2), 339-343.

[13] Edathil, A. A., Pal, P., & Banat, F. (2019). Amine contaminants removal using alginate clay hybrid composites and its effect on foaming. *International Journal of Industrial Chemistry*, *10*, 145-158.

[14] Kadirvelu, K., & Goel, J. (2005). Ion exchange and inorganic adsorption. *Water Encyclopedia*, *4*, 490-496.

[15] Wang, Y., Li, W., Yan, H., & Xu, T. (2018). Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electrodialysis. *Journal of industrial and engineering chemistry*, *57*, 356-362.

[16] Jameh, A. A. (2010). Amine solution recovery package and controlling corrosion in regeneration tower. *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int J. Mater. Metall. Eng.*, *4*, 544-547.

[17] Karami, M. H., & Kalaee, M. R. (2022). Investigation of Curing Kinetics Modeling of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Nano Graphene Oxide: A Review Study. *Iranian Chemical Engineering Journal*, *21*(124), 71-83.