نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

سال ۳، شماره ۱ (مسلسل: ۷)، بهار ۱۴۰۱

https://science-journals.ir

بررسی کیفیت آب تصفیه شده در واحد اسمز معکوس جهت استفاده در بویلرهای پالایشگاه شیرین سازی گاز کارون

محمود زرگان

شرکت مناطق نفت خیز جنوب،شرکت بهره برداری نفت وگاز کارون

m.zargan@gmail.com

چکیده

پالایشگاه شیرین سازی گاز کارون در سال ۱۳۸۴ به منظور شیرین سازی گازهای ترش میادین نفتی کارون و مارون احداث و راه اندازی شده است.در این واحد عملیاتی به منظور تامین آب مقطر مورد نیاز۵ عدد بویلر از نوع فایر تیوب جهت تولید بخار برای احیاء آمین از واحد تصفیه آب به روش اسمز معکوس که غشاء بکار رفته در این واحد از نوع پلی آمیدی و توانایی تصفیه آب با ظرفیت $10m^3/hr$ می باشد، استفاده می گردد. این تحقیق که به مدت زمان ۱۰ هفته انجام گرفت و در آن سایر پارامترهای موثر در فرآیند تصفیه آب به روش اسمز معکوس در دو مرحله غشاء (اولیه و ثانویه) شامل pH ، TDS ،CL و TH مورد ارزیابی قرار گرفتند.که میانگین پارامترهای(۶,۷ و۶,۷) pH ، (۳۳,۵ و۳۴۲,۳) TDS،(۶,۷ و ۳۹,۳) CL و(۴,۷ و ۳۹,۳) TH از این تحقیق برای دو مرحله غشاء $RO1$ و $RO2$ به ترتیب گزارش شده است.همچنین در این تحقیق نتایج حاصل از آنالیز آب خروجی از دو بویلر(C و D) به شماره های ۳ و ۴ نیز مورد ارزیابی قرار گرفته اند.

کلمات کلیدی: اسمز معکوس، غشاء ،تصفیه آب و پالایشگاه گاز.

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

سال ۳، شماره ۱ (مسلسل: ۷)، بهار ۱۴۰۱

https://science-journals.ir

مقدمه

پالایشگاه شیرین سازی گاز کارون به منظور شیرین سازی گازهای ترش میادین نفتی کارون و مارون در سال ۱۳۸۴ احداث و راه اندازی شده است. در این واحد عملیاتی جهت تامین بخار مورد نیاز برای احیاء آمین از۵ عدد بویلر با فشار۴ bar و دمای ۱۴۵°C استفاده می گردد[۱].

بخش اصلی تولید حرارت در صنایع مختلف نفت،گاز و پتروشیمی توسط بویلرها صورت می گیرد. بویلر ها نقش مهمی در چنین مجتمع‌های ایفا می کنند،زیرا بخار مورد نیاز فرآیندهای مختلف را تامین می‌نمایند. بخار آب به عنوان بهترین و در دسترس‌ترین حامل انرژی در اکثر صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد زیرا بخار آب می تواند مقدار قابل توجهی از انرژی گرمایی را در خود ذخیره کرده و در هنگام مایع شدن آن را از دست بدهد[۲].

بویلرهای فایر تیوب از انواع اصلی بویلراست که شامل لوله های فولادی بلندی هستند که گازهای داغ تولید شده توسط احتراق در کوره از درون این لوله ها عبور کرده و آبی که باید به بخار تبدیل شود اطراف آنها جریان داشته و گردش پیدا می کند.این بویلرها معمولا برای ظرفیت های پایین بخار از ۱۰۰ kg/hr تا ۳۰ ton/hr تن بخار و یا برای تولید آب گرم از ۱۶۰۰۰۰۰۰ $kcal/hr$ -۱۰۰۰۰۰ استفاده می شوند[۳].

اسمز معکوس یک فرآیند فیلتراسیون جریان متقاطع است. در این فرایند خوراک ورودی موازی با سطح غشاء و تحت فشار عبور می‌کند و در حین عبور به دو بخش محصول با نمک کمتر که تحت عنوان تراویده یا پرمیت و بخش تغلیظ شده یا پس زده تقسیم می شود[۴].

اسمز معکوس فرآیندی فیزیکی است که می‌تواند از آب با ناخالصی محلول در آن به کمک یک غشاءی نیمه تراوا،آب تقریبا خالص تهیه کند. اسمز معکوس می تواند ۹۹ درصد مواد معدنی حل شده و ۹۷درصد مواد آلی و کلوئیدی آب را حذف کند[۵].اسمز معکوس شامل چهار فرایند اصلی پیش تصفیه، تنظیم فشار، جداسازی نمک و تصفیه نهایی می باشد[۶].کاربرد سیستم های اسمز معکوس بسیار متعدد و متغیر می باشد و شامل نمک‌زدایی از آب دریا یا آب شور، تولید آب آشامیدنی، بازیافت فاضلاب، فرآیند تولید نوشابه، صنایع غذایی، صنایع دارویی،آب صنعتی و مصارف خانگی می باشد. همچنین اسمز معکوس در تولید آب با خلوص بسیار بالا برای استفاده در صنایع نیمه رسانا، آب ورودی بویلرها و

کاربرد های آزمایشگاهی تبادل یونی به طور چشمگیری هزینه‌های تولید را کاهش می دهد فشار مورد نیاز برای سیستم های اسمز معکوس در محله ۵-۸۴ bar می باشد که برای آب شور تا آب دریا قابل استفاده می باشد[۲].

همچنین برای تامین آب مقطر مورد نیاز بویلرها در پالایشگاه شیرین سازی گاز کارون از واحد تصفیه آب به روش اسمز معکوس که توانایی تصفیه آب با ظرفیت $10m^3/hr$ با رسانایی حدود $4ms/cm$ را دارد، استفاده می شود. این سیستم شامل قسمت پیش تصفیه آب و دو مرحله غشاء (اولیه و ثانویه) می باشد. ظرفیت ورودی واحد $13.7m^3/hr$، ظرفیت غشاء اولیه $11m^3/hr$ و ظرفیت غشاء ثانویه $10m^3/hr$ می باشد. غشاء بکار رفته در این واحد از نوع پلی آمیدی (PA)، ساخت شرکت FILMTEC و از نوع BW۳۰-۴۰۰ می باشد.فرآیند واحد اسمز معکوس بدین صورت است که آب ورودی سیستم جهت تصفیه مقدماتی ابتدا برای جدا کردن ذرات معلق، وارد فیلتر شنی (Sand Filter) می شود،این فیلتر شامل یک مخزن فلزی است که درون آن بستری از لایه های شنی قرار دارد. با عبور آب از میان بستر، ذرات معلق از آب جدا می شوند. سپس آب را از میان بستری از ذغال فعال عبور می دهند. در ادامه جریان آب ورودی از طریق فیلترهایی با اندازه ۵ میکرون عبور کرده و در نهایت به عنوان خوراک واحد Ro می شود. لازم است تا موادی به عنوان باز دارنده رسوب به آب ورودی غشاء اولیه تزریق شود تا از تشکیل رسوب سولفات کلسیم و یا سایر موادی که توانایی ایجاد رسوب را خواهد داشت، جلوگیری شود. همچنین در این مرحله جهت تنظیم PH به آب ورودی اسید سولفوریک اضافه می شود. پس از آن بوسیله پمپ های فشار قوی با فشار عملیاتی ۱۶ bar ،آب خام وارد غشاء اولیه ($RO1$)که شامل سه مجموعه غشاء که هر کدام دارای ۵ المنت از نوع (Spiral Wound)می باشند و بصورت سری در کنار یکدیگر قرار گرفته اند، می شود. دو عدد از این مجموعه غشاء بصورت موازی با غشاء سوم بصورت سری قرار گرفته اند. آب در حین عبور از غشاءها تصفیه شده و املاح جدا شده از آن از طریق جریان غلیظ، به بیرون تخلیه می شود.آب تصفیه شده خروجی از غشاء اولیه($RO1$) وارد یک مخزن یکنواخت کننده با ظرفیت ۵۰۰۰ لیترمی شود. سپس جهت خارج کردن دی اکسید کربن ، یک دمنده هوایی از طریق نازل هایی که در کف مخزن قرار گرفته اند، آب را هوادهی می کند. در ادامه جهت تنظیم PH آب با اضافه کردن سود، آب را با تلمبه های فشار قوی با فشار عملیاتی

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

سال ۳، شماره ۱ (مسلسل: ۷)، بهار ۱۴۰۱

https://science-journals.ir

۲۰ bar وارد غشاء ثانویه ($RO2$) شامل دو مجموعه که هر کدام دارای ۴ عدد غشاء از نوع (Spiral wound) قرار دارند و بصورت سری در کنار هم قرار گرفته اند،می شود. در نهایت محصول خروجی، آب بدون املاح (DM) خواهد بود.در بین غشاءهای اولیه و ثانویه، مجموعه ای برای شستشوی شیمیایی غشاءها در نظر گرفته شده است. این مجموعه تحت عنوان (cleaning in place) که شامل یک مخزن پلاستیکی با ظرفیت ۱۰۰۰ لیتر، دو پمپ و یک فیلتر کارتریجی می باشد. در هنگام کار واحد RO، این مخزن با آب تصفیه شده مرحله اول پر می شود[۱]. شرکت های پیشرو در تولید غشا و فرآیندهای غشایی شامل Dow-،Hydrananutics(Nitto-Denko)،Toray GeOsmonics،KokMembrane،Filmtec می باشند.[۶].

جدول۱. نتایج نمونه های بویلر شماره ۳ (C)

زمان (هفته)	pH	TDS	CL	PO_4	SO_3
۱	۱۰،۵	۱۳۱۰	۱۱۲	۷۰	۸۳
۲	۱۰،۶	۱۳۲۵	۱۲۵	۸۹	۸۶
۳	۱۰،۶	۱۳۲۹	۱۳۲	۸۲	۷۹
۴	۱۰،۵	۱۳۵۰	۱۲۹	۸۵	۸۱
۵	۱۰،۷	۱۳۱۸	۱۱۹	۷۵	۸۲
۶	۱۰،۶	۱۳۴۵	۱۱۶	۸۷	۸۸
۷	۱۰،۵	۱۳۲۰	۱۱۰	۸۰	۷۹
۸	۱۰،۶	۱۳۴۷	۱۲۴	۸۸	۸۱
۹	۱۰،۶	۱۳۳۶	۱۲۸	۸۴	۸۶
۱۰	۱۰،۷	۱۳۲۹	۱۱۷	۷۲	۸۱

جدول۲. نتایج نمونه های بویلر شماره ۴ (D)

زمان (هفته)	pH	TDS	CL	PO_4	SO_3
۱	۸،۶	۹۸	۲۲	۱۸	۱۸
۲	۹،۱	۹۶	۲۶	۲۲	۱۸
۳	۸،۹	۲۷۲	۲۴	۳۰	۲۶
۴	۸،۶	۲۸۴	۲۷	۲۹	۲۸
۵	۹،۱	۳۶۶	۴۵	۴۸	۳۶
۶	۹	۲۸۹	۲۹	۳۵	۴۱
۷	۸،۸	۳۰۱	۴۶	۳۳	۲۹
۸	۸،۷	۲۵۶	۴۹	۴۸	۴۷
۹	۸،۸	۲۶۹	۲۸	۳۱	۲۷
۱۰	۸،۶	۲۵۸	۲۹	۳۰	۳۱

عملیات پیش تصفیه

به طور کلی غشاءهای مورد استفاده در مدولهای اسمز معکوس در مقابل بعضی از ترکیبات و آلودگی های آب حساس بوده و در صورتی که از سیستم پیش تصفیه مناسب استفاده

نگردد، به سرعت از بین خواهند رفت بنابراین با قرار دادن عملیات پیش تصفیه قبل از واحد اسمز معکوس عمر غشاءها به بیش از سه سال خواهند رسید. سیستم تصفیه واحد اسمز معکوس به کیفیت آب خام ورودی، جنس غشاء و نوع مدول انتخابی بستگی دارد. همچنین قبل از ورود این جریان پیش تصفیه به واحد اسمز معکوس یک مرحله حذف ذرات خیلی ریز تا حد ۱۰ μm توسط فیلترهای فشنگی صورت می‌گیرد. نکات مهم هنگام استفاده صنعتی از اسمز معکوس شامل،سطح زیادی از غشاء باید در یک حجم کم قرار گیرد،وجود یک نگهدارنده سبک و در عین حال مقاوم در برابر فشارهای عملیاتی درمحدوده ی ۸۵- ۱۴ atm ضروری می باشد،پلاریزاسیون غلظتی روی سطح غشاء (در سمت فشار قوی) باید به حداقل خود برسد،گرفتگی و کثیف شدن غشاء باید کم باشد و تمیز سازی آن به سهولت انجام پذیرد و جایگزینی غشاء در مدول باید به نحوی انجام پذیرد که امکان وارد شدن خوراک به جریان محصول وجود نداشته باشد[۳].

عملیات پیش تصفیه برای سیستم های اسمز معکوس معمولا شامل مراحلی مانند کلریناسیون برای جلوگیری از خطر بیوفولینگ است که از درون فیلترهلی مولتی مدیا برای حفاظت غشاءها و پمپ های فشار قوی از ذرات معلق، دکلریناسیون برای حذف مواد اکسنده برای ضدعفونی، تزریق مواد ضد رسوب و تزریق اسید برای جلوگیری فولینگ غشاءها و فیلتراسیون از درون فیلترهای کارتریج برای حفاظت پمپ های فشار قوی و غشاءها از ذرات معلق می باشد. بعد از عملیات پیش تصفیه آب با فشار به درون محفظه ای که در آن غشاء قرار دارد، رانده می‌شود. بخشی از آب از غشاء عبور می کند و از آنجایی که فقط آب خالص می تواند از غشاء عبور کند به این ترتیب آب خالص تولید می گردد. بخشی از آب که ناخالصی ها در آن تغلیظ شده اند به عنوان زیر آب تحت فشار از سیستم دفع می‌گردد. اسمز معکوس فرایندی است که از نظر انرژی پر مصرف می باشد هزینه ها ی یک سیستم اسمز معکوس شامل هزینه های سرمایه گذاری و بهره برداری می باشد. بخش مهمی از هزینه های بهره برداری سیستم های اسمز معکوس انرژی الکتریکی است که برای پمپ های تغذیه مصرف می شود چون نیاز است غشاءهای اسمز معکوس در فشارهای بالا مورد بهره برداری قرار گیرند[۷].

عیب یابی اسمز معکوس شامل پارامترهای کیفیت آب شیرین (عبور املاح از غشاء)، دبی آب شیرین و اختلاف فشار می باشند که می‌توان با تفسیر آنها بسیاری از مشکلات واحد

اسمز معکوس را شناسایی کرده و روش های مقابله با آنها را پیش بینی نمود، اما قبل از هر اقدامی باید از سالم کار کردن تجهیزات ابزار دقیق به ویژه دستگاه های هدایت سنج، دبی سنج(آب شیرین،آب شور و آب خوراک) فشارسنج ها، pH مترها و ترمومترها اطمینان حاصل کرد[۸].

عوامل آلودگی غشاء

عوامل زیادی می توانند باعث آلودگی غشاء شوند از جمله این عوامل می توان به رسوب گرفتگی غشاء و آلودگی ناشی از اکسیداسیون اشاره کرد. رسوب گرفتگی غشاء ناشی از به اشباع رسیدن بعضی از نمک ها در آب ورودی به دستگاه اسمز معکوس است. مهمترین نمک کم محلول معمولا کربنات و سولفات کلسیم است. با به کار بردن روش هایی مانند کاهش سختی آب ورودی یا آهک زنی با استفاده از رزین های سدیمی می توان از بروز این مشکل جلوگیری کرد. اما استفاده از رزین ها و نیز به علت ایجاد مشکل آلودگی محیط زیست چندان مطلوب نمی باشد.آلودگی غشاء ناشی از اکسیداسیون،یون های منگنز و آهن معمولا به راحتی با اکسیژن محلول در آب و هوا اکسید شده و به صورت املاح نامحلول باعث آلودگی غشاء می‌شوند البته لازم به ذکر است که اکسیداسیون آهن بسیار شایع تر می باشد[۹].

عواملی که باعث کاهش راندمان ممبران و در نهایت عدم کارکرد صحیح آن می گردد شامل، شرایط نامناسب عملیات پیش تصفیه، تغییر شرایط آب ورودی، عدم کالیبراسیون ابزاردقیق، بهره برداری نامناسب در یک یا چند دوره و استفاده از مواد و غلظت نامناسب در شستشو های دوره ای[۱۰]. هزینه های دستگاه اسمز معکوس علاوه بر سرمایه اصلی جهت راه‌اندازی دستگاه های اسمز معکوس،هزینه‌های نظیر برق، تعویض غشاء و کارگر نیز وجود دارد[۱۱].

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

سال ۳، شماره ۱ (مسلسل: ۷)، بهار ۱۴۰۱

https://science-journals.ir

جدول۳. کیفیت آب ورودی به بویلر

TREATED FEED WATER		
Hardness Max. mg/l $CaCO_3$		2
PH Value		7.5 – 9.5
Oxygen		
Total Solids (alkalinity, silica) etc.		
BOILER WATER		
Hardness Max. mg/l $CaCO_3$		ND
Phosphate mg/l Na_3PO_4		50-100
Caustic Alkalinity Min.	mg/l $CaCO_3$	350
Total Alkalinity Max.	mg/l $CaCO_3$	1200
Silica Max.	mg/l SiO_2	Less than half the caustic alkalinity
Sodium Sulphite or Hydrazine	mg/l Na_2SO_3 / mg/l N_2H_4	30-70 / 0.1-1.0
Suspended Solids Max.	mg/l	50
Dissolved Solids Max.	mg/l	3500

جدول۴. استاندارد آنالیز آب دیگ های بخار فایر تیوب تا فشار 30*bar*

آب تغذیه TREATED FEED WATER	PH			8.5-9.5
	T.H	PPm $caco_3$	Max	2
	02	PPm	"	0.01
	Fe	"	"	0.1
	Fe.t	"	"	1
	$Kmno_4$	"	"	20
آب دیگ BOILER WATER	PH	"		10.5-12.0
	T.H	PPm$CaCo_3$		N.D*
	P.ALK	"	Max	350
	M.ALK	"	"	1000
	Conductivity	us/cm	"	5000
	T.D.S	PPm	"	3500
	Suspended solids	"	"	200
	P04	"	"	30-60
	Sio2	"	"	150
	N2H4	"	"	0.1-1.0
	SO3	"	"	20-45
	CL	"	Max	600
آب کندانس CONDENSATE WATER	PH			7.5-8.5
	T.H	PPm $CaCo_3$		0
	Fe	PPm	Max	0.05
	Cl	"	"	0.01

جدول۵. آنالیز *RO1*

زمان(ه فته)	*TH*	*CL*	*TDS*	*pH*
۱	۳۴	۶۹	۲۴۸	۶.۱
۲	۴۷	۹۵	۳۸۵	۶.۳
۳	۴۴	۸۵	۳۲۷	۶.۵
۴	۲۸	۷۰	۳۹۰	۷
۵	۶۸	۷۵	۲۶۵	۶.۷
۶	۲۸	۶۲	۴۴۰	۶.۶
۷	۳۹	۷۰	۴۱۰	۷
۸	۴۰	۶۹	۳۵۸	۶.۸
۹	۳۶	۷۲	۲۸۸	۶.۹
۱۰	۲۹	۶۹	۳۱۲	۶.۸
میانگین	۳۹.۳	۷۳.۶	۳۴۲.۳	۶.۷

جدول۶. آنالیز *RO2*

زمان(ه فته)	*TH*	*CL*	*TDS*	*pH*
۱	۵	۴	۳۰	۶.۴
۲	۳.۵	۵	۳۱	۶.۷
۳	۶.۵	۷	۲۶	۶.۶
۴	۳	۴	۱۵	۶.۸
۵	۸	۱۰	۵۲	۷
۶	۴	۵	۲۵	۶.۶
۷	۵	۸	۴۵	۶.۹
۸	۵.۵	۹	۳۲	۶.۸
۹	۴.۵	۸	۳۹	۶.۵
۱۰	۳	۷	۴۰	۶.۶
میانگین	۴.۷	۶.۷	۳۳.۵	۶.۷

نتیجه گیری

با توجه به اینکه بخش اصلی تولید حرارت و بخار مورد نیاز فرآیندهای مختلف در صنایع مختلف نفت،گاز و پتروشیمی توسط بویلرها صورت می گیرد و آب مقطر مورد نیاز بویلرها باید دارای درصد خلوص بالا و عاری از هر گونه آلودگی باشد، بنابراین با استفاده از فرآیند تصفیه آب به روش اسمز معکوس به این مهم دست پیدا کرد.همچنین عواملی مانند شرایط نامناسب عملیات پیش تصفیه، تغییر شرایط آب ورودی، عدم کالیبراسیون ابزاردقیق، بهره برداری نامناسب در یک یا چند دوره و استفاده از مواد و غلظت نامناسب در شستشو های دوره ای باعث کاهش راندمان ممبران و در نهایت عدم کارکرد صحیح کاهش عمر غشاء ها به کمتر از ۳سال خواهد شد.

منابع و مآخذ

[۱] گزارشات اداره کل گاز وگاز مایع مناطق نفت خیز جنوب،۱۳۸۹.

[۲] میرزایی،رضا.اسمزمعکوس.واحد فنی و فروش شرکت خلوص آب روزانه.نفت و انرژی.صفحات ۴۲-۴۱. ۱۳۹۵.

[۳] طاهرزاده، محمد جعفر.سلیمی،شهره و رمضانی،حورا.کاربرد اسمز معکوس در تهیه آب شیرین.آب و فاضلاب صفحات ۴۵-۴۲. ۱۳۹۵.

[۴] قاسمی پناه،کریم.تعیین شرایط عملیاتی تصفیه پساب با املاح بالا در فرآیند اسمز معکوس.نشریه علوم و مهندسی جداسازی.دوره پنجم.شماره ۲. صفحات ۳۶-۲۹. ۱۳۹۲.

[۵] یار مرادی، محسن،چراغعلی،رامین و عراقی،مهدی.جایگزینی آب تخلیه سیستم معکوس به جای آب شهر جهت احیاء رزینهای کاتیونی سدیمی.همایش ملی مصرف بهینه آب در صنعت چالش ها و راهکارها.۱۳۹۴.

[۶] شاهرخی،بهینا.دهقانی،افشین.اسمز معکوس:پیشرفت ها،چالش ها و دورنما.سومین کنفرانس ملی و واولین کنفرانس بین المللی پژوهشهای کاربردی در علوم شیمی و مهندسی شیمی.صفحات۱۹-۱. ۱۳۹۶.

[۷] حق پرست،حسین.امیری،حسین و کبیر،کیهان.کاهش هزینه های بهره برداری سیستم های اسمز معکوس با استفاده از سیستم های بازیافت انرژی.مجموعه مقالات اولین کنفرانس نیروگاهی برق.صفحات ۴۹۹-۴۹۲. ۱۳۸۷.

[۸] امید بخش،امید.تصفیه آب به روش سیستم اسمز معکوس.نگهداری و تعمیر اسمز معکوس.تصفیه آب.صفحات ۳۹-۲۹. ۱۳۸۸.

[۹] امید بخش،امید. تصفیه آب به روش سیستم اسمز معکوس.جلوگیری از تشکیل و معلق نگه داشتن رسوب. تصفیه آب.صفحات ۵۵-۴۹. ۱۳۸۹.

[۱۰] رنجبران،حسن.فتاحی،محمد رضا و چهره عالم،هادی.بازیافت ممبران های اسمز معکوس.شرکت پالاینده آب.۱۳۹۶.

[۱۱] نیساری،سمانه.جاذبی زاده،محمد حسین.بررسی تغییرات مورفلوژی و ساختار شیمیایی غشا در حذف سولفات مس از آب توس اسمز معکوس با استفاده از غشای پلیمری Diamin/TMC. سومین کنفرانس بین المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی.۱۳۹۷.