

بررسی روش های مهار سولفید هیدروژن در صنعت نفت و گاز

مریم عباس قربانی^{۱*}، احمد مشهدی^۲

۱- ایران، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲- ایران، تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فنی مهندسی

abbasghorbani@ripi.ir

aghorbani2003@yahoo.com

چکیده

این مقاله شامل گردآوری و بررسی مجموعه ای از مطالعات است که در سال های اخیر برای حذف و یا به حداقل رساندن مشکلات ناشی از هیدروژن سولفید در عملیات های نفت و گاز با بهره گیری از برخی مواد شیمیایی تحت عنوان پالاینده هیدروژن سولفید صورت پذیرفته است. چالش بر سر تحقیق و توسعه پالاینده ای است که اهداف مدنظر از جمله سلامتی پرسنل شرکت نفت و گاز، و نگهداری مناسب خطوط انتقال را فراهم نماید، علاوه بر این به لحاظ زیست محیطی نیز قابل قبول باشد. در این کار به طور مقایسه ای به بررسی مزایا و معایب استفاده از مواد شیمیایی مختلف برای مهار (پالایش) هیدروژن سولفید در سیالات حفاری و تولیدی پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: هیدروژن سولفید، پالاینده هیدروژن سولفید، مایعات نفتی، جذب سطحی

۱- مقدمه

به عنوان یک اسید ضعیف در نظر گرفته می شود، مقدار هیدروژن سولفید در بخش نفوذپذیر سازند در چاه های نفت تاثیر مهمی در ارزیابی صرفه اقتصادی عملیات برداشت و تولید هیدروکربن ها دارد. بطور معمول، مقدار سولفور نفت خام در گستره ۰.۳ تا ۰.۸ درصد وزنی و مقدار هیدروژن سولفید در گاز طبیعی در گستره ۰.۰۱ تا ۰.۴ درصد وزنی قرار دارد. در دما های بالای ۱۱۰ درجه سانتیگراد، مقدار هیدروژن سولفید در هیدروکربن تولیدی با تابعی نمایی رشد می کند و در دما های پایین تر از آن غلظت هیدروژن سولفید قابل چشم پوشی است [۱-۳]. ورود هیدروژن سولفید به درون چاه های نفت و گاز فارغ از منبع انتشار، منجر به بروز مشکلاتی عدیده و در برخی موارد غیر قابل حل می گردد.

مقادیر بسیار ناچیز هیدروژن سولفید در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی می تواند منجر به خسارات قابل توجهی از جمله مسمومیت کاتالیزورها، کیفیت نامطلوب محصولات و آلودگیهای زیست محیطی (در هنگام سوختن محصولات) گردد. بدین جهت در سال های اخیر در صنعت نفت ایران توجه ویژه ای به پالایش این ماده در نفت خام شده است. هر چند عملکرد موثر پالاینده های یون های سولفید در فرایند های تولید در صنعت نفت و گاز به طور گسترده مورد تایید قرار گرفته است، چالش ها بر سر پیدایش و ارائه موادی است که امنیت کارکنان و نگهداری مناسب تجهیزات تحت شرایط گوناگون را تامین کنند. در ادامه به معرفی هیدروژن سولفید و برخی از پالاینده های هیدروژن سولفید میپردازیم.

۱-۲- منشا هیدروژن سولفید

در حین عملیات های نفت و گاز، هیدروژن سولفید می تواند به صورت جزئی در گاز های سازند، محلول در آب، محلول در هیدروکربن ها، یا حتی به صورت سولفور مایع یافت شود [۲]. تجزیه حرارتی مواد آلی و باکتری های کاهنده سولفات می تواند موجب تولید هیدروژن سولفید در کنار دیگر گازها

۱-۱- هیدروژن سولفید

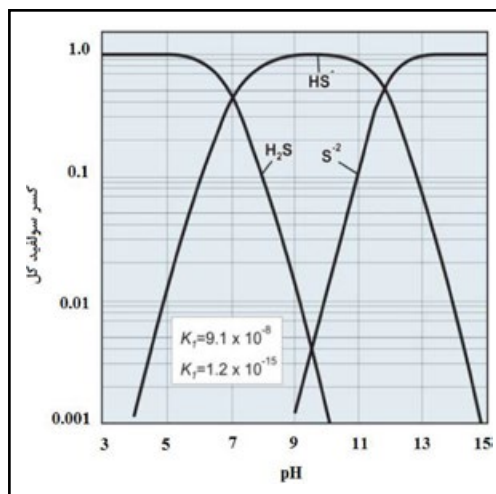
هیدروژن سولفید گازی بد بو، بی رنگ و دارای طعم نسبتا شیرین است. در آب، الکل، روغن ها و خیلی از حلال های دیگر قابل حل است. دارای گرانش ویژه^۱ ۱.۱۸۹۵ (مرجع هوا) است.

1. Specific gravity



شود.

هیدروژن نفوذی به درون فولاد به نرخ سرعت خوردگی در سطح فولاد و غلظت آنیون ها از جمله HS^- بستگی دارد [۵]. پارامتر pH نیز بر شدت خسارت ناشی از خوردگی موثر است. اساساً بکار بردن اصطلاح "sulphides" در عملیات های نفت و گاز شامل هر سه گونه محلول در آب H_2S ، HS^- و S^{2-} است که در سیستم های آبی با هم همراه می باشند. همانطور که نمودار یونیازاسیون در شکل ۱- نشان می دهد H_2S مولکولی به طور غالب در محدوده اسیدی قرار گرفته، گستره pH بین ۷ تا ۱۲ محدوده غالب برای یون تک ظرفیتی HS^- و pH بالای ۱۲ محدوده غالب یون دوظرفیتی S^{2-} است. با بررسی شکل ۱- می توان نتیجه گرفت که در شرایط قلیایی هیدروژن سولفید به فرم سولفید قلیایی (اغلب سدیم سولفید) در می آید [۶]. لذا با افزایش pH می توان از برخی مشکلات H_2S جلوگیری به عمل آورد، لیکن با توجه به اینکه هیدروژن سولفید در سیال باقی خواهد ماند، هر گونه افت pH مجدداً مشکل ساز خواهد شد.



شکل ۱ منحنی یونیازاسیون هیدروژن سولفید بر حسب pH

۳- فناوری پالایش هیدروژن سولفید

پالاینده هیدروژن سولفید منسوب به هر ماده شیمیایی است که با یک یا دو گونه سولفید وارد واکنش شده، آنرا به فرم بی اثر تبدیل می کند [۷]. از آنجایی که در درون محلول یک تعادل متقابل میان سه گونه وجود دارد، پالایش موثر با دستیابی به یک واکنش شیمیایی کامل و برگشت ناپذیر میان پالاینده با حداقل یکی از گونه های سولفید محقق می شود.

مکانیسم عمل در اکثر پالاینده های هیدروژن سولفید به شیوه جذب سطحی و یا ترسیب یونی است. در پالاینده ای

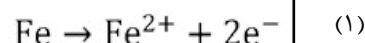
۲- مشکلات ناشی از گاز هیدروژن سولفید

۱-۲- سلامتی و امنیت کارکنان

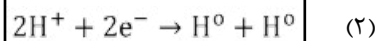
از مشکلات عمده ناشی از هیدروژن سولفید، تهدید سلامتی و ایمنی کارکنان است. بر اساس استاندارد جامع بین المللی حداکثر قرار گرفتن هشت ساعت در معرض غلظت های بالاتر از 100ppm هیدروژن سولفید به خونریزی و مرگ منجر خواهد شد و غلظت های بالای 600ppm اثرات مهلکی در کمتر از سه تا پنج دقیقه بر جای می گذارند [۳]. صرفاً تکیه بر بوی نامطبوع هیدروژن سولفید ایده مناسبی برای هشدار و دوری از منطقه خطر نیست، چراکه در غلظت های بالای 100ppm، پس از چند دقیقه حس بویای شخص در معرض خطر از کار می افتد. گاز هیدروژن سولفید خالص، سنگین تر از هواست و در سطوح پایین فضا های بسته تجمع می یابد [۴].

۲-۲- اثر هیدروژن سولفید بر روی فلزات

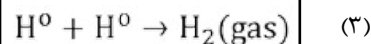
هیدروژن سولفید باعث بروز مشکلاتی از جمله خوردگی در مته حفاری، مخازن ذخیره سازی و خطوط لوله نقل و انتقال می گردد. این آلاینده همچنین عامل ترک خوردگی تنش، تاول هیدروژنی و ایجاد حفرات خوردگی در تاسیسات نفت و گاز است. شدت خوردگی آهن وابسته به میزان تفکیک مولکول های هیدروژن سولفید در آب است. آهن اکسید شده (فرو) در آند و هیدروژن سولفید تحت تفکیک دو مرحله ای در کاتد جای میگیرد. در آند:



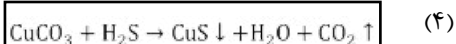
و در کاتد، هیدروژن تولید شده یا به درون فولاد نفوذ کرده، یا به فرم گاز درمی آید و بصورت حباب از محیط خارج می گردد. در صورت حضور هیدروژن سولفید:



و در صورت عدم حضور هیدروژن سولفید:

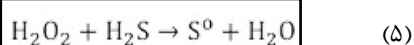


همانطور که در معادلات در بالا نشان داده شده است، مقدار



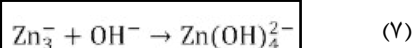
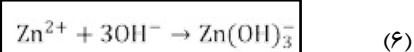
با وجود اینکه آزمایشات حاکی از واکنش بسیار سریع و کارآمد مس کربنات با سولفید است، استفاده از این ماده کاربردی نیست، چراکه مس با تشکیل ورقه ای روی مواد آهنی تشکیل سل خوردگی (الکتروشیمیایی) می دهد. گزارشات بسیاری از مشکلات خوردگی بوجود آمده به دلیل استفاده از این پالاینده ها در میدان نفتی وجود دارد [۹].

هیدروژن پروکسید نیز به عنوان افزودنی پالاینده H_2S به گوگرد آزاد مورد توجه قرار گرفت:



شیمی واکنش قابل قبول است لیکن، درعمل به دلیل واکنش دهندگی بالای هیدروژن پروکسید با دیگر ترکیبات حاضر در سیستم محدودیت های بسیاری در پی دارد. لذا، حذف مطلوب سولفید با اتکاء به این ماده در سیالات تولیدی غیر ممکن به نظر می رسد.

دستاورد دیگر، افزودن مواد شیمیایی حاوی روی و اکسید روی (ZnO)، روی کربنات (ZnCO_3) و کربنات بازی روی ($\text{Zn(OH)}_2(\text{CO}_3)$) است که همچنان در صنایع حفاری کاربرد دارند [۱۰]. حلالیت ZnO و ZnO_3 در pH های بالا و پایین به دلیل طبیعت آمفوتری ترکیبات روی به سرعت افزایش می یابد، اما کربنات بازی تنها در دو انتهای گستره pH محلول است [۷]. اگر pH گل حفاری بالاتر از حدود ۱۱ باشد (اغلب در حفاری متداول است)، یون زینکات تشکیل میگردد که افزایش حلالیت کربنات بازی روی است. در اثر ترکیب شدن OH^- با یون های روی، یون های زینکات تشکیل می شوند:



در اثر این پدیده، پالاینده های بر پایه روی به طور کامل در گل حفاری دارای pH بالا حل می شوند، و با دستیابی به غلظت های بالای یون های روی در محیط، سرعت و بطور کامل رسوب دهند، این بیانگر کارآمدی پالاینده های بر پایه روی است. با این وجود، افزودن مقادیر متوسط تا زیاد مواد شیمیایی بر پایه روی باعث تاثیرات زیان آوری بر رئولوژی

که براساس جذب سطحی عمل می کند، می بایست محیط واکنش با یک جریان ثابت در حرکت باشد تا از برخورد مناسب مولکولی های افزودنی و سولفید ها و انجام واکنش، اطمینان حاصل شود. جریان گردابی بدین منظور تضمینی برای انجام تعداد زیادی برخورد تصادفی در ذرات خواهد بود. در پالاینده های بر پایه واکنش های یونی نیز، بررسی خصوصیات پالاینده جهت حصول اطمینان از اینکه متغیر هایی مانند pH و شوری برای استفاده از افزودنی مساعد باشند، لازم است.

بسته به نوع عملیات میدانی، نوع پالاینده مورد نیاز نیز متفاوت خواهد بود [۸]. برخی از پالاینده ها در حفاری بهترین محسوب می شوند و برخی دیگر در فرایند های شیرین سازی نفت و گاز عملکرد مناسب تری ارائه می دهند. لذا، نکته حائز اهمیت در استفاده از یک پالاینده هیدروژن سولفید، ارزیابی محیط تریتمنت است. بر اساس نظرات گرت و همکارانش [۷] یک پالاینده ایده آل می بایست خصوصیات زیر را دارا باشد:

- واکنش آن با سولفید باید کامل، سریع و قابل پیش بینی باشد.
- محصولات واکنش باید تحت همه شرایط و فرایند های محیطی بی اثر باقی بمانند.
- عمل پالایش باید قابلیت انجام در رنج وسیعی از سیستم های شیمیایی و محیط های فیزیکی را داشته باشد. این شامل دامنه وسیع pH، دما، فشار و واکنش های رقابتی (در حضور مواد فعال شیمیایی) است.
- امکان اندازه گیری مقدار پالاینده موثر محیط به سرعت و به راحتی میسر باشد.
- پالاینده و همینطور محصولات واکنش آن، می بایست برای فلزات غیر خورنده باشند.
- استفاده از پالاینده نباید منجر به آلودگی محیطی گردد.
- پالاینده باید براحتی قابل دسترس باشد و استفاده از آن در صنعت دارای توجیه اقتصادی باشد.

۳-۱- انواع پالاینده های هیدروژن سولفید

ترکیبات مس، خصوصاً مس کربنات در صنعت حفاری به عنوان پالاینده هیدروژن سولفید، مورد استفاده قرار گرفته اند. در صورتیکه مس کربنات به گل حفاری پایه آبی اضافه شود، آنچنان که در معادله زیر نشان داده شده H_2S به صورت مس سولفید نامحلول از محیط خارج میگردد:



گل حفاری، خصوصا لخته شدگی و کاهش سیالیت آن می شود. این پدیده خصوصا در pH های بالا روی میدهد. ترکیبات آهن نیز جهت حذف سولفید در عملیات های حفاری و تولید، مورد آزمایش قرار گرفته اند. تنها مواد شیمیایی معدنی پایه-آهن که در حال حاضر به عنوان پالاینده در حفاری و سیالات تولیدی استفاده میشود، اکسید های آهن اند که هم در گل حفاری و هم در آب نامحلولند. مکانیسم واکنش میان اکسید های آهن و سولفید های محلول که منجر به تشکیل ترکیبات گوناگون آهن-گوگرد می شود می تواند شامل تغییر عدد اکسایش، ترسیب، یا ترکیب باشد.

برخی از پژوهشگران در زمینه سیالات حفاری از جمله الوین [۱۱]، ری و همکاران [۱۲] و گارت و همکاران [۷] مطالعات بسیاری بر روی تکنولوژی پالایش اکسید های آهن انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که اکسید آهن مغناطیسی سنتزی با نام تجاری ironite sponge (مگنتیت Fe_3O_4) از میان اکسید های آهنی که برای پالایش هیدروژن سولفید مورد بررسی قرار گرفته، بهترین نتایج را ارائه می دهد. براساس مشاهدات آنها، pH های پایین موجب افزایش سرعت واکنش ironite sponge با هیدروژن سولفید می گردد. در حقیقت، ترسیب سولفید ها با اکسید های آهن، یک واکنش اکسایش-کاهش میان گاز H_2S و جامد است که عملا در pH های پایین سریعتر و در pH های بالا کندتر انجام می گیرد [۱۲]. این مسئله با توجه به اینکه داشتن pH در رنج اسیدی برای گل حفاری غیر معمول است، محدودیت ایجاد می کند.

چارلز و همکارانش مشاهده کردند که تکنیک های شیمیایی بکار گرفته شده برای حذف هیدروژن سولفید در عملیات های سیلابزنی^۱ (عامل تولید سولفید ها توسط ارگانیزم های زیستی) در میداین نفتی اساسا شامل خنثی کننده، اکسید کننده و پالاینده ها هستند. خنثی کننده ها مانند سدیم هیدروکسید، آمونیاک، و آمین ها در تلاش های اولیه برای حذف هیدروژن سولفید از سیالات تولید شده بکار گرفته شدند، لیکن این مواد مناسب نبودند، چراکه با تغییر pH در سیستم سیلاب زنی، هیدروژن سولفید دوباره براحتی احیا می گردید.

اکسید کننده های شیمیایی نیز قادرند هیدروژن سولفید را از عملیات های سیلاب زنی حذف کنند، اما بکارگیری آنها با اثرات نامطلوبی از جمله خوردگی و تشکیل جامدات ناخواسته همراه بود. کلر، کلر دی اکسید، هیپوکلریت، پراکسید هیدروژن، و تیوسولفات مثال هایی برای اکسید کننده ها هستند [۱۳].

چارلز و همکاران پالایش هیدروژن پراکسید و برخی مواد شیمیایی حاوی کلر را با اکرولین و فرمالدئید در سیستم های سیلاب زنی مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج آنها هیدروژن پراکسید تا حدی قادر به کنترل هیدروژن سولفید است، لیکن برخی نگرانی ها را به جهت کمک همزمان به فرایند خوردگی اکسیژنی در سیستم به همراه خواهد داشت. به نظر می رسد مواد شیمیایی حاوی کلر (کلر دی اکسید و سدیم هیپوکلریت) بازده بالایی در حذف هیدروژن سولفید در آب های اسیدی و خنثی دارند، لیکن با حرکت به سمت شرایط قلیایی اثر بخشی آنها کاهش خواهد یافت. همچنین، این مواد در طول آزمایش تشکیل ذرات (گوگرد کلوئیدی) میدهند که می توانند خورنده باشند [۱۳]. در نهایت نتیجه این بود که فرمالدئید و اکرولین دو آلدئیدی با کارایی بالا در عملیات های پاکسازی سطوح در تریتمنت سیستم های سیلاب زنی میدان نفتی هستند؛ البته حصول نتایج مطلوب بستگی به طبیعت سیستم و مکانیسم فرایند پالایش دارد [۱۳].

از تحقیقات فوق می توان اینگونه برداشت کرد که فرم آلدئید جدای از کاربرد به عنوان پالاینده در گل حفاری و سیالات تولیدی، همچنین می تواند در پاکسازی سطوح سیستم های سیلاب زنی مورد استفاده قرار گیرد. البته در مورد امکان بکارگیری پالاینده های آلی از جمله اکرولین و فرمالدئید از منظر سلامتی و جنبه های زیست محیطی واکنش دهنده ها و محصولات واکنش، سوالاتی اساسی، از جمله مسئله محدودیت های استفاده از فرمالدئید در صنعت نفت به جهت سرطان زایی مطرح است [۱۴]. لذا توصیه می شود ترکیبات بیشتری از خانواده آلدئید ها با هدف دستیابی به پالاینده ای کارآمد و بی خطر مورد بررسی قرار گیرند.

سیتز و همکارانش روی میعانات آمین-آلدئید مطالعاتی انجام دادند و نتایج ایشان حاکی از این بود که این میعانات برای حذف هیدروژن سولفید از سیالات تولیدی تا رسیدن به حداکثر مجاز غلظت هیدروژن سولفید در گاز (4ppm) مناسبند. اما یکی از موانع بزرگ بر سر راه، گرانی آنها است.

1. Water flooding





تحقیقات آنها مشخص ساخت که محلول های نیترات، اکرولین، شوینده های سوزآور (caustic scrubbing)، میعانات فرمالدئید و آمین-آلدئید دارای بالاترین کارایی به عنوان پالاینده جهت فرایند های شیرین سازی در صنعت نفت و گاز هستند [۱۵].

ناصرالدین و همکارانش به بررسی و توسعه چند تکنیک مختلف بازدارنده ارائه شده برای عملیات های پاکسازی سطوح پرداختند. در مطالعات آنها بر روی توسعه مواد شیمیایی بازدارنده حاوی آلدئید ها، مشخص شد که کارآمدترین عامل فرمالدئید است. استوکیومتری واکنش فرمالدئید نشان می دهد که با سولفید هیدروژن تولید trithiane میکند که ماده ای بسیار نامحلول است. لیکن، یکی از بزرگترین موانع بر سر راه این مواد شیمیایی آلی، جدای از اینکه دستخوش واکنش های شیمیایی بسیار پیچیده می شوند و گرانی برخی از آنها، سمیتشان برای انسان است. در مقابل، مشاهدات آنها نشان داد که این مواد شیمیایی به بهترین وجه در عملیات های پالایشگاهی از جمله شیرین سازی گاز یا سایر عملیات هایی که به منظور پاکسازی سطوح بکار گرفته می شوند موثرند [۱۴].

در یک ثبت اختراع در ایالات متحده توسط فرنیر، بررسی ها روی عامل های کیلیت کننده از جمله نمک های ammoniated-EDTA، ammoniated-HEDTA و ammoniated-DPTA نشان داد که همگی در دما های تا پایین تر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد پالاینده های مناسبی برای سولفید هیدروژن اند، ولیکن قابلیت پالایندگی آنها در دما های زیر ۱۰۰°C کاهش می یابد. در نتیجه این عوامل کیلیت کننده، برای عملیات های حفاری که بسته به عمق چاه تا دما های ۵۰۰ درجه سانتیگراد نیز افزایش می یابند، مناسب به نظر نمی رسند [۱۶].

مطالعات آلن و همکارانش نشان داد که در صورت به کارگیری پالاینده های برپایه تریازین در میادین نفتی نتایج خوبی حاصل می شود، اما مانع موجود دما های زیر ۴۰ درجه سانتیگراد است، که کاهش سرعت پالایندگی تریازین را به طور فزاینده ای به همراه دارد. بررسی های بیشتر آنها نشان داد که کلر دی اکسید تثبیت شده یک پالاینده کارآمد در رنج دمایی وسیعی در سیالات تولیدی است. تحقیقات آنها با هدف کاهش سولفید های تولید شده توسط باکتری های کاهنده سولفات در خطوط لوله حمل و نقل طولانی و مخازن ذخیره سازی انجام گرفت. آنها دریافتند که فراورده های

شیمیایی از قبیل آلدئیدها، نیتريت ها، پراکسید ها، کلات آهن، آمین ها، تریازین ها و دی اکسید کلر با کارایی بالا در فرایند های شیرین سازی قابل کاربرد هستند ولیکن بکارگیری آنها در عملیات های حفاری عملاً قابل اجرا نیست [۱۷].

نرمن و همکارانش همچنین مشاهده کردند که مواد معدنی ارائه شده به عنوان پالاینده سولفید شامل ترکیبات مس، سدیم نیترات، هیدروژن پروکسید، سدیم کلریت و کلر دی اکسید هر یک حداقل دارای یک یا دو عیب هستند؛ برخی ترکیبات مضر، خورنده یا دارای محصولات همراه خورنده اند، برخی نیز ناپایدار و یا دارای پتانسیل انفجاری اند. بررسی پالاینده های آلی ارائه شده شامل فرمالدئید، گلو تار آلدئید و خصوصاً گلیوکسال و نیز مخلوط های گلیوکسال/سورفکتانت نشان داد که هیچ یک از این مواد به طور منفرد رضایت بخش نبوده، واکنش آنها با هیدروژن سولفید بسیار کند است، در دماها و فشار های بالا ناپایدارند و در در دما های پایین و ذخیره سازی طولانی، متبلور می گردند. همچنین بکارگیری برخی از آنها با در نظر گرفتن دوز بالای مورد نیاز برای انجام کارآمد تریتمنت مقرون به صرفه نیست [۱۸].

تحقیقات بیشتر آنها جهت معرفی پالاینده ای مناسب که در شرایط بسیار دشوار یعنی اعماق فراتر از ۲۴۰۰ متر، دما های بالاتر از ۵۴ درجه سانتیگراد و فشار های تا ۵۳۸ بار و بالاتر پایدار بماند، انجام گرفت و در نهایت آمونیوم بی سولفات گزینه انتخابی آنها شد. بررسی های آنها نشان داد که علیرغم حلالیت بالای آمونیوم بی سولفات در آب، در شرایطی که نسبت وزنی این ماده به عنوان پالاینده به هیدروژن سولفید مد نظر قرار گرفته شود بهترین گزینه است. نسبت وزنی پالاینده به هیدروژن سولفید تحت شرایطی که زمان کافی برای واکنش لحاظ شود (برای مثال ۲۰ ساعت) می تواند تا حد ۲ به ۱ تقلیل یابد، اما در شرایط محدودیت زمانی (چند دقیقه) نسبت وزنی ۷/۴ به ۱ یا بیشتر مورد نیاز خواهد بود [۱]. به طور کلی در استفاده از پالاینده ها تعیین دقیق مقدار مورد نیاز و شیوه صحیح اضافه کردن آنها به محیط، از لحاظ دستیابی به کارایی بالای عملیاتی و اقتصادی حائز اهمیت است. علاوه بر این، مشخصه یک پالاینده ایده آل حذف فوری و کامل گونه های سولفید از سیستم است و این بر خلاف مشاهداتی است که در آزمون های آمونیوم بی سولفات صورت گرفته است [۱۹].

هر چند در برخی مناطق شایع است که هنگامی که در

Ferrous gluconate + Sulphide →
Ferrous sulphide + gluconate

(۹)

اموسا آزمون هایی را جهت بررسی اثر دسولفوریزاسیون کمپلکس فوق تحت دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۱۴۰ دقیقه (همراه با همزدن) به انجام رساند. در تمامی آزمون ها نسبت غلظتی پالاینده به سولفید ۱ به ۱ بود. مقدار سولفید در فواصل ۲۰ دقیقه ای مورد اندازه گیری قرار گرفت و بیشترین کارایی پالایندگی کمپلکس در دماهای بالای ۲۵ درجه سانتیگراد مشاهده شد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دمای محیط سرعت واکنش بین پالاینده و سولفید افزایش می یابد. محتوای سولفید گل حفاری تحت دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در آزمون های انجام شده در دومین اندازه گیری یعنی پس از ۴۰ دقیقه همراه با همزدن به صفر رسیده بود، در حالیکه محتوای سولفید در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد در بیست دقیقه ابتدایی به صفر میرسید. این یعنی گلوکونات آهن قادر است عمل پالایش سولفید را با کارایی صد درصد به انجام رساند [۲۲].

عملکرد گلوکونات آهن به عنوان پالاینده در محیط های دیگر از جمله نفت خام و سیالات تولیدی در حال بررسی است و همچنان تحقیقات برای معرفی پالاینده هیدروژن سولفید ایده آل در صنعت نفت و گاز ادامه دارد.

۴- نتیجه گیری

انتخاب مناسب نوع پالاینده هیدروژن سولفید بسته به زمینه بکارگیری و شرایط محیطی (به طور مثال عملیات حفاری و یا فرآیند های شیرین سازی) متفاوت است.

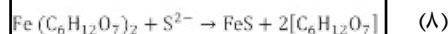
اگرچه با بررسی های صورت گرفته، تاکنون پالاینده های هیدروژن سولفید زیادی معرفی شده اند، هر یک از آنها دارای یک یا چند محدودیت اعم از قیمت بالا، مشکلات ایمنی کارکنان و زیست محیطی هستند.

به تازگی گلوکونات آهن به عنوان یک پالاینده کارآمد و سازگار با محیط زیست معرفی شده است، لیکن این پالاینده برای استفاده عملیاتی نیازمند به گذراندن یکسری تست های آزمایشگاهی تکمیلی است. همچنین باید بررسی های تکمیلی در مورد کارآمد بودن این ماده در سایر محیط های بکارگیری پالاینده هیدروژن سولفید علاوه بر عملیات های حفاری انجام گیرد.

به نظر می رسد در این زمینه پژوهشی نیاز به بررسی های

طول عملیات حفاری با سولفید هیدروژن مواجه میشوند از گل های پایه روغنی استفاده کنند، لیکن به نظر می رسد این راهکار تنها جهت حفاظت از ابزار های فلزی مثر ثمر باشد. میزان حلالیت هیدروژن سولفید در روغن بیشتر از حلالیت آن در آب است و به فشار وابستگی بیشتری دارد، بنابراین، هیدروژن سولفید بیشتری می تواند از طریق گل روغنی به ته چاه انتقال یابد. لذا، در صورت حذف عامل فشار، حجم بزرگی از هیدروژن سولفید در محیط آزاد می گردد [۹]. این به طور بالقوه منجر به مخاطرات بهداشتی برای پرسنل مشغول به کار در میدان نفتی است. بنابراین، استفاده از پالاینده هیدروژن سولفید، حتی در زمان استفاده از گل های پایه روغنی، تضمینی برای ایمنی کارکنان است.

گارت و همکاران دو پالاینده هیدروژن سولفید را در گل پایه روغنی مورد بررسی قرار دادند؛ اکسید روی (پودری سفید، نامحلول، معدنی با ۸۰ درصد وزنی روی) و نفتنات روی (آلی، محلول در روغن، مایع قهوه ای تیره، مخلوطی از ترکیبات مولکولی و حاوی حدود ۱۲ درصد وزنی روی). پس از بررسی ها، آنها نتیجه گرفتند که ترکیب معدنی فوق می تواند گزینه مناسبی برای پالایش هیدروژن سولفید در گل های پایه روغنی به شمار می رود. چراکه به راحتی در دسترس، کم هزینه، و درصد روی آن بالاتر است. این ترکیب پالایش کامل هیدروژن سولفید را با سرعتی بالاتر از نفتنات روی با تبدیل سولفید فعال به بی اثر انجام داد، بطوریکه آنالیز میزان سولفید گل پس از انجام تست مقدار صفر را نشان داد [۲۰]. با این حال، پالاینده کارآمد تر و سازگارتر با محیط زیست گلوکونات آهن بود که توسط اریک در سازمان ثبت اختراعات ایالات متحده در سال ۲۰۰۴ به ثبت رسید. گلوکونات آهن می تواند در حذف سولفید از سیالات حفاری کارایی بالایی از خود نشان دهد. اریک با انجام یکسری آزمایشات به بررسی اثرات دسولفوریزاسیون کمپلکس های آهن دو ظرفیتی پرداخت، عمده آزمایشات در جهت شناخت اثرات گلوکونات آهن بر روی رئولوژی سیالات حفاری انجام گرفت و نتایج آنها حاکی از عدم اثر سوء بود. دسولفوریزاسیون نشان داد که کمپلکس دارای قابلیت پالایش سولفید هیدروژن با کارایی بالاست [۲۱]. واکنش احتمالی/پیشنهادی برای گلوکونات آهن با سولفید ها توسط اموسا ارائه شد [۲۲]:



Sulphide Scavengers Used During Well Stimulation, SPE Paper, Intl. Symp. On Oilfield Chemistry, Texas, 1999, 2.

[9] L.L. Carney, B. Jones, Practical Solutions to Combat the Detrimental Effects of H₂S During Drilling Operations, SPE Journal 5198, 1974. 115.

[10] D.R. Carter, N.J. Adams, Hydrogen Sulphide in the Drilling Industry SPE Journal, Symp. On Deep Drilling and Production, Texas, 1979, 125.

[11] S. Alvin, H₂S Need Not be Deadly, Dangerous, Destructive, SPE Journal 5202, 1974, 150.

[12] J.D. Ray, B.V. Randall, J.C. Parker, Use of Reactive Iron Oxide to Remove H₂S from Drilling Fluid, Journal of Petroleum Technology, 1979, 1.

[13] L.K. Charles, L.B. John, W.P. Martin, Factors Contributing to the ability of Acrolein to scavenge corrosive hydrogen sulphide, SPE Journal 11749, 1985, 647.

[14] H.A. Nasr-El-Din, A.Y. Al-Humaidan, B.A. Fadhel, W.W. Frenier, D. Hill, Investigation of Sulphide Scavengers in Well Acidizing Fluids, SPE Journal 80289, Louisiana, 2002, 3.

[15] C.D. Sitz, D.K. Barbin, B.J. Hampton, Scale Control in a Hydrogen Sulphide Treatment Program, SPE Journal 80235, Texas, 2003, 1.

[16] W.W. Frenier, Process and Composition for Inhibiting High-Temperature Iron and Steel Corrosion, US Patent 5096618, 1992, 3.

بسیار بیشتری است، شاید بهتر باشد مطالعاتی بر روی معرفی پالاینده هایی چند جزئی برای ارائه پالاینده هیدروژن سولفید ایده آل و با کیفیت صورت گیرد.

طراحی پالاینده هیدروژن سولفید مناسب و بررسی توانایی مهار هیدروژن سولفید توسط آن نیازمند به انجام مجموعه ای از آزمون های دقیق آزمایشگاهی و میدانی است. بررسی تاثیرات نامطلوب آن بر روی رئولوژی (زمانی که در گل حفاری استفاده می شود) در شرایط مختلف دما و فشار بسیار حائز اهمیت است.

۵- منابع

[1] L.Jiang, T.G.J. Jones, O.C. Mullins, X.Wu, Hydrogen Sulphide Detection Method and Apparatus, US Patent 6939717, 2005.

[2] F.W. King, Taking H₂S from Liquid Sulphur—Why and How, The Oil and Gas Journal, 1974, 11.

[3] C.M. Hudgins, R.L. McGlasson, P. Mehdizadeh, W.M. Rosborough, Hydrogen Sulphide Cracking of Carbon and Alloy Steels, Corrosion, 1966, 238.

[4] KMC Oiltools, Drilling Fluid Engineering Manual, Version 1, Kuala-Lumpur, 2006.

[5] N.P. Tung, P.V. Hung, Study of Corrosion Control Effect of H₂S Scavengers in Multiphase Systems, SPE Journal 65399, Int'l Symp. On Oilfield Chem., Houston, Texas, 2001, 1.

[6] L.L.C. M-I, "The Drilling Fluid Engineering Manual", Version 2.0 – 4/01, 2001, 12.

[7] فرصت خالد، سعدی مریم، صادق زاده اهدی جعفر، حسینی جناب مسیح، بررسی تجربی و مدل سازی برج جذب سولفید هیدروژن در فرایند سولفیران، پژوهش نفت، ۱۳۸۹، ۴۴.

[8] A.Y. Al-Humaidan, H.A. Nasr-El-Din, Optimization of Hydrogen



- [17] A.G. Alan, P.A. Read, R.D. Wilson, Evaluation and Field Application of A New Hydrogen Sulphide Scavenger, 10th Int'l Oilfield Chemical Symp., Norway, 1999. 1.
- [18] B. Norman, M. Robert, Scavenging of Hydrogen sulphide, US Patent 5601700, 1997, 1.
- [19] DHEN, Occupational Exposure to Hydrogen Sulphide, Publication No. 77-158, 1977, 61.
- [20] R.L. Garrett, L.A. Carlton, M.O. Denekas, Methods for Field Monitoring of Oil-Based Drilling Fluids for Hydrogen Sulphide and Water Intrusions, SPE Journal, 1990, 93.
- [21] D. Eric, Method and Composition for Scavenging Sulphide in Drilling Fluids and Composition, United States Patent 6746611, 2004, 1.
- [22] M.K. Aмоса, Comparative Analysis of Hydrogen Sulphide Scavenging Effects of Ferrous Gluconate and Magnetite in Oil and Gas Drilling Fluids, Unpublished MSc Thesis, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria, 2009.



A Review of Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry

Maryam Abbasghorbani 1 *, Ahmad Mashhadi 2

1- Gas division, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box 14665-137, Tehran, Iran

2- Polymerization Engineering Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

abbasghorbanim@ripi.ir

aghorbani2003@yahoo.com

Abstract

The application of sulphide scavengers is an adopted practice which is widely in production and processing operations in the Oil and Gas Industry. Challenge is the search and development of new chemistries, which is aimed at safeguarding the health of personnel and maintaining good protection of materials under a variety of conditions while being environmentally acceptable. This paper includes an up to date history of the efforts which have been put forth so far in the industry to minimize or eliminate the various problems caused by hydrogen sulphide during Oil and Gas drilling operations by the use of some chemicals. The advantages and disadvantages of using the various chemicals for scavenging hydrogen sulphide drilling fluids and produced fluids are compared.

Keywords: hydrogen sulphide, hydrogen sulphide scavenger, adsorbtion

