



بررسی افزایش غلظت گاز H_2S در یکی از میادین نفتی خلیج فارس

اشکان معقولی، شهرام کیانپور، محمد مهدی برومکی، امیر شوشتری، شرکت نفت فلات قاره - منطقه لاوان

چکیده

این مقاله در خصوص بررسی علل افزایش غلظت گاز H_2S در یکی از میادین ایرانی نفت و گاز در خلیج فارس می‌باشد. بررسی‌های انجام شده بر روی این میدان نشان‌دهنده افزایش غلظت گاز سولفید هیدروژن از 24000 ppm به 32000 ppm بین سال‌های ۱۳۸۳ تا ۱۳۹۲ است. این میدان شامل ۲ لایه مخزنی عمده عرب و خاتیاست که افزایش غلظت گاز سولفید هیدروژن به لایه عرب این میدان مربوط می‌شود. در حال حاضر، به منظور حفظ فشار مخزن، آب دریا به لایه عرب تزریق می‌گردد. از تحلیل اطلاعات و تاریخچه تولید میدان مذکور، انجام آزمایش‌های تکمیلی بر روی سیالات تولیدی میدان و همچنین، بررسی سازوکارهای شناخته شده در خصوص ایجاد گاز H_2S در میادین نفت و گاز، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم احیای باکتریایی سولفات، عمده‌ترین عامل افزایش غلظت گاز H_2S در این میدان بوده است و هم‌زمان، واکنش‌های اکسیداسیون-احیای ترکیبات جذب‌کننده اکسیژن در آب تزریقی به میدان نیز این مکانیزم را تشدید می‌نماید. جهت کنترل و جلوگیری از روند افزایشی غلظت گاز H_2S در این میدان باید تا حد امکان و به طور هم‌زمان هم از ورود باکتری‌های احیاکنندهی سولفات بیش‌تر به مخزن جلوگیری نمود و هم، فعالیت باکتری‌های موجود در مخزن را کنترل کرد.

واژگان کلیدی | سولفید هیدروژن، اکسیداسیون، میکروارگانیزم

مقدمه

نفت و گاز می‌تواند متخصصان این صنعت را در کنترل و کاهش اثرات منفی و در نتیجه، هزینه‌های ناشی از آن یاری رساند. مطالعه حاضر در خصوص بررسی علل افزایش غلظت گاز H_2S در یکی از میادین نفتی ایران در خلیج فارس می‌باشد که در اینجا با عنوان "میدان A" نامیده می‌شود.

۱- مشخصات اصلی میدان

این میدان دارای دو مخزن عمده در لایه عرب (سورمه) و لایه خاتیا (سروک) است که درجه API نفت این دو لایه به ترتیب حدود ۴۱ و ۲۷ است. مخزن لایه عرب در عمق تقریبی ۶۰۰۰ فوتی و مخزن لایه خاتیا حدوداً در عمق ۳۶۰۰ فوتی واقع شده‌اند. در حال حاضر، جهت حفظ فشار لایه عرب، تزریق آب به این لایه در حال انجام است.

۲- افزایش غلظت گاز سولفید هیدروژن در میدان A

بر اساس بررسی‌های انجام شده در سکوی بهره‌برداری میدان A، در ماه‌های اخیر غلظت گاز H_2S این میدان افزایش چشمگیری داشته است. در این خصوص، بررسی‌های صورت پذیرفته توسط پژوهشگاه صنعت نفت نشان‌دهنده افزایش غلظت این گاز در میدان A از حدود 24000 ppm در

یکی از مهم‌ترین چالش‌های صنعت نفت و گاز در جهان مشکلات ناشی از گاز سولفید هیدروژن یا همان گاز H_2S می‌باشد. جدا از خطراتی که این گاز به دلیل سمی بودن برای کارکنان این صنعت ایجاد می‌کند، به دلیل خاصیت خوردگی، هزینه‌های زیادی را چه در بخش بالادستی و چه در بخش پایین‌دستی به صنعت نفت و گاز در جهان تحمیل می‌نماید. بر اساس بررسی مؤسسه اطلاعات انرژی آمریکا، از سال ۱۹۸۵ تا ۲۰۰۹ میلادی، میانگین درصد وزنی محتوای سولفور نفت خام از ۰/۹ به ۱/۴ افزایش یافته است [1].

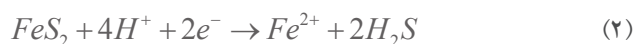
کشور ما ایران نیز به‌عنوان یکی از تولیدکنندگان عمده نفت و گاز در جهان، با مشکلات ناشی از گاز H_2S در صنعت نفت و گاز مواجه است. علاوه بر خطر سمی بودن این گاز برای کارکنان به‌عنوان اصلی‌ترین سرمایه‌های این صنعت، خاصیت خوردگی آن در شرایط فعلی که کشور با تحریم‌های ناعادلانه‌ای در بخش‌های مختلف از جمله بخش انرژی دست به گریبان می‌باشد و تأمین تجهیزات و قطعات به‌سختی و با هزینه بالا صورت می‌پذیرد، چالش‌های عمده‌ای را پیش‌روی فعالان این عرصه قرار داده است. بنابراین، مطالعه در خصوص مکانیزم‌ها و نحوه ایجاد گاز H_2S در مخازن

*نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (a.maghoul@gmail.com)

پایدار تا تئو کربامت^۲های بسیار ناپایدار را شامل می‌شود. بروز این مکانیزم و کراکینگ این ترکیبات نیازمند دمای بالای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد است که با توجه به دمای لایه‌های عرب و خاتیا، این مکانیزم نیز نمی‌تواند در افزایش غلظت گاز H₂S در این میدان دخیل باشد.

۳-۳- احیای کانی‌های سولفیدی

کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت می‌تواند با آب موجود در مخازن طبق روابط زیر واکنش دهد:



لازم به ذکر است این نوع واکنش‌ها در شرایط pH پایین‌تر از ۷ اتفاق می‌افتد. بنابراین، احتمال وقوع این مکانیزم در مخازنی که تحت برنامه‌های تزریق آب هستند بالاست. با توجه به اینکه در حال حاضر، pH آب تزریقی میدان A در حدود ۷/۹ است و همچنین، بنا بر اطلاعات زمین‌شناسی موجود، کانی‌پیریت در لایه عرب وجود ندارد، بنابراین، این مکانیزم نیز نمی‌تواند عامل اصلی افزایش غلظت گاز H₂S در میدان مذکور باشد.

۳-۴- مهاجرت گاز H₂S از زون‌های ترش

گاز H₂S می‌تواند از زون‌های ترش و از طریق گسل‌ها و یا پدیده Channelling اطراف لوله‌جداري چاه‌ها به زون‌های دیگر انتقال یابد. با توجه به عدم وجود گسل‌های عمده و بسیار گسترده در میدان مورد بررسی، این مکانیزم نیز نمی‌تواند عاملی در افزایش بی‌سابقه غلظت گاز H₂S در این میدان باشد. از سوی دیگر، از آنجایی که این افزایش غلظت در سال‌های اخیر اتفاق افتاده است، فرضیه رد این مکانیزم قوت می‌یابد؛ زیرا اگر این مکانیزم در میدان A فعال بوده باشد، باید در سال‌های گذشته و بسیار قبل از توسعه آن، اثر خود را بر مخزن اعمال می‌کرد.

۳-۵- احیای باکتریایی سولفات محلول^۲

این مکانیزم غالباً در مخازن سطحی و در دماهای پایین (کمتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد) رخ می‌دهد. در این مکانیزم، سولفات مورد نیاز باکتری‌ها می‌تواند از آب همزاد، انحلال‌انیدریت، تزریق آب دریا و یا احیای پیریت توسط آب تزریقی تأمین شود. این فرایند توسط باکتری‌های اتوتروفیک نظیر دی‌سولفوویبریو و دی‌سولفوتوماکولام انجام می‌گیرد.

در اثر این مکانیزم، سولفات محلول در آب سازندی توسط این باکتری‌ها احیا شده و به صورت سولفید هیدروژن آزاد می‌گردد. این فرایند یکی از منابع اصلی تولید H₂S در رسوبات کم‌عمق و جدید از لحاظ سن

سال ۱۳۸۳ به حدود ۳۲۰۰ ppm در سال ۱۳۹۲ است (محل نمونه‌گیری، خروجی تفکیک‌گر سکو و روش اندازه‌گیری میزان غلظت گاز H₂S نیز متد UOP 212 بوده است).

از آنجایی که گاز خروجی تفکیک‌گر این سکو به عنوان سوخت توربین ژنراتور آن مورد استفاده قرار می‌گیرد و اخیراً مقداری خوردگی در اجزاء این توربین ژنراتور مشاهده گردیده است، لذا بررسی علل این افزایش غلظت و نحوه تعدیل آن، اهمیت دو چندان می‌یابد.

به‌طور کلی حضور گاز H₂S سبب ایجاد خوردگی در تجهیزات بهره‌برداری می‌گردد. مهم‌ترین عامل ایجاد این خوردگی، واکنش هیدروژن این گاز با آهن است. سولفید هیدروژن در مجاورت آب به صورت یک کاتالیست باعث واکنش هیدروژن اتمی با آهن و خوردگی آن می‌شود.

۳-۳- سازوکارهای ایجاد گاز H₂S در مخازن

مطالعات صورت گرفته توسط پژوهشگران نشان می‌دهد عوامل مختلفی می‌تواند منجر به ایجاد گاز H₂S در مخازن نفتی گردد. این عوامل که وابستگی شدیدی به مشخصات مخزن و دمای آن دارند [۲] عبارتند از:

- احیاء ترموشیمیایی سولفات
 - کراکینگ ترکیبات آلی سولفوردار
 - احیاء کانی‌های سولفیدی
 - مهاجرت سولفید هیدروژن از نواحی ترش واقع در سازندهای عمیق یا مجاور
 - احیای باکتریایی سولفات محلول
 - واکنش اکسیداسیون احیای ترکیبات بی‌سولفیت
- در ادامه، به بررسی هر یک از این مکانیزم‌ها و امکان‌سنجی اثرگذار بودن آن‌ها در افزایش غلظت گاز H₂S در میدان A پرداخته می‌شود:

۳-۱-۱- احیاء ترموشیمیایی سولفات محلول^۱

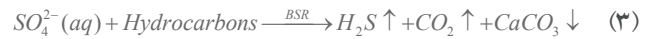
در این مکانیزم کانی‌های سولفات نظیر انیدریت (CaSO₄) با گازهای هیدروکربنی در دمای بالا (بالتر از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد) واکنش می‌دهند که یکی از محصولات واکنش آن‌ها سولفید هیدروژن است. این شرایط دمایی غالباً در مخازن با عمق بالای ۴ کیلومتر رخ می‌دهد.

اطلاعات و تاریخچه میدان A نشان می‌دهد دمای لایه عرب در حدود ۷۸ درجه سانتی‌گراد و عمق آن حدوداً ۲/۵ کیلومتر می‌باشد. بنابراین، شرایط لازم جهت بروز این مکانیزم در میدان A وجود ندارد و در نتیجه، این مکانیزم در افزایش غلظت گاز H₂S در میدان مذکور سهمی ندارد.

۳-۲-۲- کراکینگ ترکیبات آلی سولفوردار

ترکیبات آلی سولفوردار طیفی از ترکیبات آروماتیکی سولفیدی بسیار

زمین شناسی محسوب می شود.



دمای مخزن عرب در حدود ۷۸ درجه سانتی گراد است که با دمای مطلوب برای بروز این مکانیزم هم خوانی دارد. علاوه بر این، تزریق آب دریا به داخل مخزن می تواند به عنوان منبع اصلی افزایش تعداد میکروارگانیسم ها در داخل لایه عرب عمل کند.

در میادینی که مکانیزم احیای باکتریایی سولفات در آن ها فعال است، کاهش اندکی در درجه API نفت مشاهده می شود؛ زیرا در این مکانیزم، باکتری های احیا کننده ی سولفات، از هیدروکربن های سبک استفاده می نمایند. بنابراین، نفت، مقدار بسیار کمی نسبت به حالت اولیه سنگین تر می شود. در خصوص نفت لایه عرب نیز کاهش حدود ۰/۵ درجه در مقیاس API در بازه زمانی سال ۱۳۹۰ تا ۱۳۹۳ مشاهده می شود که می تواند مؤید فعال بودن سازو کار احیای باکتریایی سولفات در این مخزن باشد.

از سوی دیگر، مطالعات نشان می دهد این مکانیزم با افزایش اشباع آب و کاهش GOR مخزن تشدید می شود که این دو روند نیز در تاریخچه تولید مخزن عرب دقیقاً مشاهده می گردد به طوری که درصد آب تولیدی از مخزن A از حدود ۳۱ درصد در سال ۹۰ به ۴۲ درصد در سال ۹۳ رسیده است. اطلاعات تولیدی این میدان نیز نشان دهنده کاهش میزان GOR در این مدت می باشد.

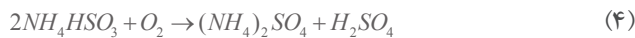
علاوه بر این موارد، منبع تأمین سولفات محلول در این مخزن نیز قابل تشخیص است. از یک سو، تزریق آب دریا به علت محلول بودن مقادیری سولفات در درون آن، مواد لازم برای فعالیت باکتری های احیا کننده ی سولفات را تأمین می کند و از سوی دیگر، انحلال انیدریت موجود در داخل مخزن می تواند مقادیر زیادی سولفات محلول در لایه عرب ایجاد نماید. همان طور که از اطلاعات زمین شناسی میدان A بر می آید، در لایه عرب به خصوص در زون هایی که تزریق آب به آن ها در حال انجام است، توالی های عمده ای از انیدریت وجود دارد.

بنابراین، جمیع شواهد نشان دهنده آن است که سازو کار احیای باکتریایی سولفات یکی از منابع اصلی ایجاد گاز H₂S در مخزن عرب میدان A می باشد.

۳-۶- واکنش های اکسیداسیون-احیاء

در هنگام تزریق آب به مخازن جهت جلوگیری از مشکلات ناشی از حضور اکسیژن در آب تزریقی، از ترکیبات جذب کننده اکسیژن^۴ استفاده می شود. این ترکیبات معمولاً دارای مقادیر متفاوتی از مواد سولفیت و بی سولفیت آمونیوم است. این ترکیبات طبق واکنش زیر با تأمین مواد

مورد نیاز باکتری های احیا کننده ی سولفات (نظیر یون SO₄²⁻)، سبب تحریک آن ها و تقویت مکانیزم احیای باکتریایی سولفات می گردد:



بررسی شرایط میدان A نشان می دهد روزانه حدود ۱۵ لیتر از این مواد به همراه آب تزریقی به لایه عرب تزریق می گردد که خود می تواند به عنوان منبع تأمین سولفات برای باکتری های احیا کننده سولفات عمل کند. بنابراین، می توان استنباط نمود این مکانیزم در مخزن عرب به مکانیزم اصلی تولید گاز H₂S یعنی سازو کار احیای باکتریایی سولفات سرعت بیشتری می بخشد.

۴- بررسی میدانی

یکی از فرضیه های مطرح در زمینه علت افزایش غلظت گاز H₂S در میدان A خروج ترکیبات سبک گاز جدا شده از نفت لایه عرب (نفت سبک) و انحلال آن در نفت لایه خاتیا (نفت سنگین) و در نتیجه، افزایش نسبت گاز H₂S به گازهای جدا شده از نفت را علت افزایش غلظت گاز H₂S می داند.

به منظور بررسی جامع تر این فرضیه و همچنین علل بروز این پدیده در میدان A، برنامه ای توسط واحد مهندسی بهره برداری در اختیار سکوی میدان A قرار گرفت. بر اساس این برنامه، چاه های لایه عرب به تنهایی و به همراه چاه های لایه خاتیا به داخل تفکیک گر آزمایشی هدایت شدند و میزان غلظت گاز H₂S خروجی آن اندازه گیری شد. شکل ۱- مقایسه میزان گاز H₂S یک چاه لایه عرب را با حالتی که سیال این چاه با دو چاه دیگر از لایه خاتیا در تفکیک گر آزمایشی مخلوط گردد، نشان می دهد.

غلظت گاز H₂S در چاه A1 به تنهایی حدود ۳۷۰۰ ppm است و غلظت گاز H₂S مخلوط نفت آن با نفت لایه خاتیا کمتر و در حدود ۳۲۰۰ ppm اندازه گیری شده است که این موضوع بیانگر بالاتر بودن غلظت گاز H₂S در نفت لایه عرب می باشد. بنابراین، از آنجایی که محل نمونه گیری جهت اندازه گیری غلظت گاز H₂S در گاز خروجی تفکیک گر (مرحله اول) سکوی میدان A در ورودی محفظه احتراق توربین ژنراتور سکو می باشد و گاز مربوطه حاصل از اختلاط گازهای دو لایه خاتیا و عرب است، بنابراین، می توان نتیجه گرفت که میزان گاز H₂S در لایه عرب بیش تر از ۳۲۰۰ ppm (عدد اندازه گیری شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت) می باشد. این موضوع نشان می دهد شدت فعالیت های باکتریایی در لایه عرب بسیار بالاست.

از سوی دیگر، این بررسی نتیجه دیگری نیز به همراه داشت؛ همان طور که در شکل ۲- مشخص است، غلظت گاز H₂S در چاه های مختلف لایه

میکروارگانسیم‌ها و باکتری‌ها) به لایه عرب میدان A و همچنین، نتایج بررسی‌ها بر روی چاه‌های این میدان، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مهم‌ترین عامل افزایش غلظت گاز H_2S در میدان A، فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات می‌باشد.

۲- تزریق Oxygen Scavenger با پایه سولفات نیز مکانیزم احیای باکتریایی سولفات را تشدید می‌کند.

۳- در این خصوص، واحد مهندسی بهره‌برداری لاوان نقشه راهکار پیشنهادی خود را به صورت زیر ارائه کرده است:

■ ابتدا باید از ورود باکتری‌های احیاکننده سولفات بیش تر به مخزن عرب میدان A از طریق آب تزریقی جلوگیری به عمل آید. لازم به ذکر است که هم‌اکنون واحد مهندسی بهره‌برداری لاوان در حال بررسی و مطالعات تکمیلی جهت استفاده از فن‌آوری‌های نوین موجود در این زمینه می‌باشد.

■ در کنار اقدام بالا و جهت کنترل فعالیت باکتری‌های موجود در مخزن عرب، باید پایه مواد Oxygen Scavenger تزریقی از سولفات به نیترات تبدیل شود. این عمل سبب کاهش فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات می‌گردد.

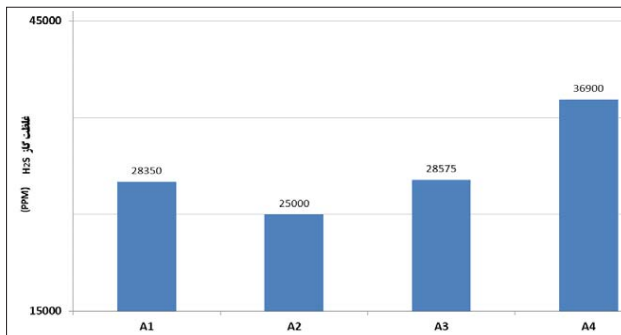
دو راه حل فوق باید در ابتدا با همکاری واحدهای مختلف و دخیل در امر تزریق آب در میدان A از شرکت نفت فلات قاره ایران مورد بررسی کامل و جامع و امکان‌سنجی عملیاتی قرار گیرد. سپس، در صورت قانع‌کننده بودن نتایج فاز امکان‌سنجی، نسبت به اجرای این راه حل‌ها به صورت پایلوت در میدان A اقدام شود. ■

عرب میدان A متفاوت می‌باشد. همین امر تصدیق‌کننده دخیل بودن فعالیت میکروبی در ایجاد گاز H_2S در این مخزن است، زیرا ناهمگونی^۵ حرکت آب تزریقی (و تأمین سولفات محلول) در درون لایه عرب، تطابق بالایی با ناهمگونی غلظت گاز H_2S در چاه‌های مختلف این لایه دارد. در واقع، این نتایج بر تئوری دخیل بودن فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات به عنوان اصلی‌ترین سازوکار ایجاد گاز H_2S در این میدان صحه می‌گذارد.

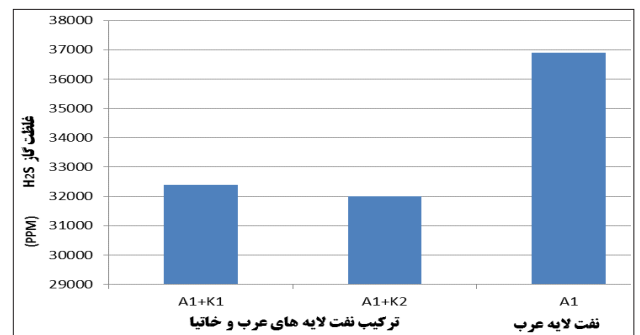
فعال شدن مکانیزم احیای باکتریایی در مخازن نفتی در اکثر میدانی که تحت برنامه تزریق آب دریا هستند، مشاهده شده است. از جمله‌ی این میدانی می‌توان به میدان Gulfaks دریای شمال اشاره نمود^[۳]؛ بررسی‌ها در این میدان مبین افزایش میزان غلظت گاز H_2S به دلیل فعالیت باکتری‌های احیاکننده‌ی سولفات و در نتیجه، افزایش میزان خوردگی تجهیزات سرچاهی است. تدبیری که در این میدان برای مقابله با این مکانیزم اندیشیده شد به این صورت بود که پایه مواد Oxygen Scavenger از سولفات به نیترات تغییر داده شد. این تغییر موجب کاهش فعالیت‌های باکتری‌های احیاکننده‌ی سولفات و افزایش فعالیت باکتری‌های احیاکننده‌ی نیترات شد و در نتیجه‌ی این تغییر، روند افزایش غلظت H_2S پس از یک ماه تزریق مواد جدید اکسیژن زدا، متوقف و به روند کاهشی تبدیل گردید.

نتیجه‌گیری

۱- با توجه به شرایط مخزن، تزریق آب دریا (حاوی انواع



شکل ۲ | تفاوت غلظت گاز H_2S در چاه‌های لایه عرب



شکل ۱ | میزان گاز H_2S چاه لایه عرب و مخلوط نفت لایه عرب و خاتیا

پانویس‌ها

¹ Thermo chemical Sulfate Reduction
² Thiocarbamates
³ Bacterial Sulfate Reduction

⁴ Oxygen Scavenger
⁵ Heterogeneity

منابع

[1] Petroleum Navigator, U.S. Energy Information Administration, June 2009

[۲] دکتر احمدرضا ربانی، ژئوشیمی گازهای غیر هیدروکربوری مخازن گاز طبیعی، چاپ اول،

تهران، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، بهار ۱۳۸۶، صفحات ۱ الی ۳۷
[3] Egil Sunde, H₂S Inhibition by Nitrate Injection on the Gulfaks Field, Corrosion, 2004, Paper No. 04760.