

# Čistači sulfida u industriji nafte i plina - pregled

M.K. Amosa, I.A. Mohammed i S.A. Yaro

STRUČNI ČLANAK

**Upotreba čistača sulfida je često korištena praksa u poslovima proizvodnje i obrade u industriji nafte i plina. Posebno je zahtjevno istraživanje i razvoj novih kemijskih sastojaka prihvatljivih za okoliš i namijenjenih očuvanju zdravlja osoblja i učinkovitoj zaštiti materijala u raznim uvjetima. Ovaj članak uključuje ažuran pregled napora koje je industrija dosad uložila kako bi uporabom nekih kemikalija minimalizirala ili eliminirala različite probleme koje uzrokuje sumporovodik tijekom poslova bušenja na naftu i plin. Uspoređene su prednosti i mane uporabe različitih kemikalija za pročišćavanje sumporovodika iz isplake i proizvedenih fluida.**

*Ključne riječi:* sulfid, čistač sulfida, prihvatljiv za okoliš, isplake, proizvedeni fluidi

## 1. Uvod

Imamo sreću što živimo u svijetu u kojem se povećava svijest o štetnim učincima zagađenja. Ta će svijest osigurati zaštitu biosfere i zaštititi buduće generacije ljudi i životinja, pogotovo vodenih bića. Jedna od glavnih industrija odgovornih za zagađivanje je industrija nafte i plina. Među glavnim zagađivačima je sumporovodik, nastao radom ove industrije tijekom proizvodnje i obrade nafte i plina.

## 2. Opis sumporovodika

Sumporovodik je plin bez boje, neugodnog mirisa i slatkasta okusa. Topljiv je u vodi, alkoholu, uljima i mnogim drugim otapalima. Ima specifičnu težinu 1,1895 u odnosu na zrak. Smatra se slabom kiselinom, toksičan je za ljude i korozivan za metale. Sumporovodik može biti opasan za osoblje budući da je izuzetno toksičan za ljude pa čak i životinje te je izuzetno korozivan za većinu metala, a može prouzročiti pucanje bušaćih šipki i cijevi, te uništenje alata za ispitivanje bušotina i karotažnih kabela.

Udjel sumporovodika u fluidima propusnih formacija ima važan učinak na gospodarsku vrijednost proizvedenih ugljikovodika i troškova proizvodnje. Udjel sumpora u sirovoj nafti najčešće se kreće u opsegu 0,3 – 0,8 težinskih postotka, a udjel sumporovodika u prirodnom plinu u opsegu 0,01-0,4 težinskih postotka, iako je zabilježena koncentracija sumporovodika u prirodnome plinu i do 30 posto težine. U nekoliko novijih izvješća navodi se sustavni porast udjela sumpora u sirovoj nafti u proteklih 10-20 godina te se predviđa značajan daljnji porast koncentracije sumporovodika, kako u nafti tako i u prirodnom plinu. Korelacija između koncentracije sumporovodika u proizvedenim ugljikovodicima iz norveškog kontinentalnog šelfa i temperature nalazišta, koje su više od 110 °C, ukazuje da se udjel sumporovodika u proizvedenim ugljikovodicima eksponencijalno povećava s temperaturom, dok je koncentracija sumporovodika ispod ove temperature zanemariva.<sup>14</sup>

Kada sumporovodik tijekom bušenja, završnog proizvodnog opremanja bušotine ili ispitivanja bušotine, ulazi u kanal bušotine, uzrokuje nekoliko vrlo štetnih problema. Ovi se problemi pojavljuju neovisno o izvoru sumporovodika. Sumporovodik često uzrokuje nerješive probleme na naftnom polju.

## 3. Podrijetlo sumporovodika

Tijekom radova na pridobivanju nafte i plina, sumporovodik se može naći u smjesi plinova, otopljen u vodi, ugljikovodicima ili čak kao tekući sumpor.<sup>15</sup> Termička razgradnja organskih materijala i bakterije koje reduciraju sulfate (SRB) mogu, uz druge plinove, stvoriti sulfide.

## 4. Problemi koje uzrokuje sumporovodik

### 4.1. Zdravlje i sigurnost osoblja

Jedan od glavnih problema koje uzrokuje sumporovodik odnosi se na zdravlje i sigurnost osoblja.

Maksimum izlaganja od osam sati koncentracijama većim od 100 ppm H<sub>2</sub>S uzrokuje krvarenje i smrt.<sup>13</sup> Koncentracije iznad 600 ppm mogu biti smrtonosne za 3 do 5 minuta. Visoko napregnuti čelik visoke čvrstoće pod velikim opterećenjem može se slomiti za nekoliko minuta pri postojanju 50 ppm H<sub>2</sub>S. Kod visokog tlaka, dosta je 0,1 ppm H<sub>2</sub>S da bi se pod visokim tlakom znatno smanjilo vrijeme loma čelika visoke čvrstoće.<sup>13</sup> Pouzdati se samo na osjet mirisa sumporovodika nije dovoljno budući da će se pri koncentraciji iznad 100 ppm njuh u nekoliko minuta potpuno umrtviti. Čisti plin teži je od zraka i može se skupljati u prostorima poput podruma i stanova.<sup>16</sup> Tablica 1 daje prikaz potencijalnih opasnosti za osoblje koje može prouzročiti sumporovodik tijekom kraćega izlaganja.<sup>16</sup> Ovu tvrdnju potvrđuju mnogi slučajevi iz prošlosti koji navode štetne učinke izlaganja sumporovodiku. Zabilježeni slučajevi, prikazani u tablici 2, pokazuju da je sumporovodik vrlo toksičan te da je potrebno svega nekoliko minuta da bi

Tablica 1. Zdravstveni učinak nakon kratkotrajne izloženosti sumporovodiku	
Koncentracija (ppm)	Zdravstveni učinak
0,01 – 0,3	Prag osjeta njuha
1 – 20	Neugodan miris, moguća mučnina, suženje očiju ili glavobolja u slučaju dulje izloženosti.
20 – 50	Nos, grlo i dugotrajna iritacija; probavne smetnje i gubitak apetita; osjetilo njuha postaje zasićeno; akutni konjuktivitis (bol, suženje i osjetljivost na svjetlo).
100 – 200	Jaka i dugotrajna iritacija nosa i grla, potpuni gubitak osjeta mirisa.
250 – 500	Plućni edem (skupljanje tekućine u plućima).
500	Jaka iritacija pluća, uzbuđenje, glavobolja, vrtoglavica, ošamućenost, iznenadni kolaps, nesvjestica i smrt u roku od nekoliko sati, gubitak pamćenja za vrijeme izloženosti (ima za posljedicu trajno oštećenje mozga ukoliko ne dođe do momentalnog spašavanja).
500 – 1 000	Paraliza dišnog sustava, nepravilni otkucaji srca, kolaps i neminovna smrt.
> 1 000	Brzi kolaps i smrt.

djelovao na nezaštićene radnike. Postoji izvješće koje navodi da je 26 osoba umrlo tijekom izlaganja sumporovodiku na visoko sumpornim poljima Wyominga i Zapadnoga Teksasa između 1. listopada 1974. i 28. travnja 1976.<sup>6</sup>

#### 4.2. Učinci sumporovodika na metale

Sumporovodik uglavnom uzrokuje probleme s korozijom na bušačim šipkama, cijevima za transport, spremnicima itd. Sumporovodik uzrokuje lom zbog sulfidnog naprezanja, krhkost izazvanu vodikom i točkastu koroziju kod radova s naftom i plinom.

Korozija željeza u prisutnosti sumporovodika i vode ovisi o disocijaciji molekule sumporovodika. Željezo oksidira na anodi, a sumporovodik prolazi kroz dvofaznu disocijaciju na katodi. Tung *et al* predlažu sljedeće dvije ravnotežne reakcije:

Na anodi:



a na katodi se stvara vodik te oba prodiru u čelik ili stvaraju mjehuriće vodika koji se raspadaju:

Ako je  $\text{H}_2\text{S}$  prisutan:



Ako  $\text{H}_2\text{S}$  nije prisutan:



Vodik prvo prodire u čelik adsorpcijom uz granicu vode i čelika, a zatim se apsorbira u čelik kao vodik. Koja će količina vodika ući, ovisi o brzini korozije površine čelika i koncentraciji aniona poput  $\text{HS}^-$  koji smanjuju sklonost stvaranju vodika (kao što je prikazano u jednadžbi 2) te potiče ulazak vodika ( $\text{H}^0$ ) u čelik.<sup>22</sup>

Na opseg oštećenja korozijom također djeluje i pH. Načelno, termin "sulfidi" koji se koristi u radovima s naftom i plinom uključuje sve tri vrste topljive u vodi  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ , a koje su istovremeno prisutne u sustavu sulfid - voda. Kao što je prikazano na ionizacijskom dijagramu za sumporovodik na slici 1, molekularni  $\text{H}_2\text{S}$  prevladava kod vrijednostima kiselosti gdje je pH ispod 7. U području 7 do 12, prevladava monovalentni  $\text{HS}^-$ , a iznad pH 12, prevladava dvovalentni  $\text{S}^{2-}$ .

Prikaz na slici 1 pokazuje da je najvažniji slučaj kada  $\text{H}_2\text{S}$  ulazi u alkalijsku isplaku i reagira na način da stvara alkalijski sulfid, najčešće natrijev sulfid.<sup>17</sup> Dok je povišeni pH dobar način sprječavanja problema koje u određenim uvjetima uzrokuje  $\text{H}_2\text{S}$ , on ga ne uklanja iz fluida i bilo kakav pad vrijednosti pH može predstavljati veliki rizik. To je kod radova s naftom i plinom dovelo do početka uporabe čistača sulfida.

Jedina sigurna metoda za potpuno uklanjanje sumporovodika ili topljivih sulfida je korištenje čistača sulfida.

### 5. Tehnologija čistača sumporovodika

Prema Garrettu i suradnicima<sup>11</sup>, izraz "čistači sumporovodika" odnosi se na bilo koju kemikaliju (obično komercijalni aditiv) koji može reagirati s jednom ili više vrsta sulfida i može ih pretvoriti u inertnije stanje. Učinkovito čišćenje temelji se na postizanju *ireverzibilne* i *potpune* kemijske reakcije između čistača i jedne ili više

Tablica 2. Učinci udisanja sumporovodika na ljude			
Broj subjekata	Koncentracija (ppm)	Trajanje izloženosti	Učinci
1	12 000	-	Smrt
1	2 000 4 000	Manje od 20 min-	-
10	1 000	Manje od 1 min	Smrt 1/10, nesvjestica, Abnormalni EKG
342	1 000 2 000	Manje od 20 min	Hospitalizacija u 320 slučajeva, smrt 22 uključujući 13 hospitaliziranih, rezidualno oštećenje živčanog sustava 4.
5	1 000	Trenutačno	Nesvjestica, smrt
4	290 - 540	-	Nesvjestica
78	15 - 25	-	Peckanje u očima u 25 slučajeva, glavobolja u 32, gubitak apetita u 31, gubitak težine u 20, vrtoglavica u više od 19.
6 500	10 - 15	4 – 7 sati	Konjuktivitis

Izvor: DHEN (NIOSH), 1977.

vrste sulfida. Budući da postoji uzajamna ravnoteža između triju vrsta u otopini, ireverzibilna reakcija potpuno uklanjanja jednu od vrsta, pa ona služi kako bi uklonile sve tri. Nepotpuna kemijska reakcija između jedne vrste i čistača ne može ukloniti sve prisutne topljive sulfide. Većina čistača sumporovodika djeluje na način površinske adsorpcije ili putem taloženja iona. Ukoliko se korišteni čistač zasniva na tehnici površinske adsorpcije, isplaka mora neprestano strujati kako bi se osiguralo međusobno sudaranje aditiva i sulfida i tako se odvijale potrebne reakcije. Za takve situacije idealno je turbulentno strujanje koje bi osiguralo mnogo slučajnih sudara dviju čestica. Kada se čistač temelji na ionskoj reakciji, treba poznavati svojstva čistača kako bi se osiguralo da su varijable kao što su pH i salinitet pogodne za uporabu aditiva. Prije no što se odabere određeni čistač, treba odrediti vrstu sulfida u određenom sustavu isplake.

U većini situacija, sulfidi postoje u jednom od triju različitih oblika, ovisno o pH faktoru isplake. Vežano na sliku 1 zanimljivo je napomenuti da sulfidni ioni HS<sup>-</sup> i ioni sulfida S<sup>=</sup> proizlaze iz održavanja visoke pH vrijednosti. Većina vladinih propisa zahtijeva da se stalno održava minimalna vrijednost pH 10 u svakom H<sub>2</sub>S okolišu.<sup>6</sup>

Na tržištu se za potrebe industrije bušenja momentalno nalaze samo dvije vrste čistača, a to su: 1. cink – koji sadrži kemikalije i 2. oksid željeza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Za uporabu su dostupne i druge komercijalne kemikalije, no dvije spomenute dominiraju u čišćenju sulfida za potrebe industrije nafte i plina.

U prvoj pretpostavci, značajno je napomenuti da se u industriji nafte i plina koristi nekoliko čistača sumporovodika. U članku Al-Humaidana i suradnika<sup>1</sup> opisano je o čemu ovisi koja će vrsta čistača biti korištena na pojedinom polju. Neki čistači najučinkovitiji su u isplakama dok su drugi mnogo pogodniji za odsumporavanje proizvedene nafte i plina. Stoga se pouzdanost čistača sumporovodika najbolje procjenjuje u mediju kojem najviše odgovara. Zapravo, nove studije pouzdanosti čišćenja sulfida iz isplake su oskudne u usporedbi sa sličnim studijama za proizvedene fluide ili plin.

Da bi se bilo koja vrsta čistača rabila u proizvodnji, mora zadovoljavati neke stroge uvjete jer o tome ovisi sigurnost osoblja i opreme. Prema Garrett<sup>u</sup> i suradnicima<sup>11</sup>, idealni čistač mora imati sljedeće svojstva:

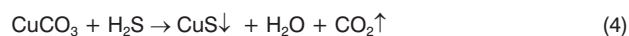
1. Njegova reakcija sa sulfidima mora biti potpuna, brza i predvidljiva. Stvoreni produkt(i) te reakcije mora ostati inertan u isplaci u svim uvjetima.
2. Čišćenje se treba odvijati u širokim granicama kemijskog i fizičkog ozračja sustava. To uključuje širok raspon pH vrijednosti, temperature, tlaka, kompetitivnih reakcija, smičnog naprezanja — sve u prisustvu niza aktivnih kemikalija i krutih tvari koje se nalaze u isplaci.
3. Opće ponašanje sustava npr. reologija isplake, filtracija i kvaliteta isplačne obloge ne bi smjeli biti oštećeni uporabom prekomjernog čišćenja u sustavu, čak i pri visokim temperaturama.

4. Na postrojenju za bušenje, treba postojati mogućnost da se na jednostavan i brz način izmjeri stvarna količina čistača raspoloživog za djelovanje u isplaci.
5. Čistač, kao i njegovi reakcijski produkti, ne smije biti korozivan za metale i materijale koji dolaze u kontakt s isplakom.
6. Korištenje čistača ne smije predstavljati opasnost za sigurnost i zdravlje osoblja ili zagađivati okoliš. Naprotiv čistač mora bušenje u zonama H<sub>2</sub>S-a ili procese odsumporavanja činiti sigurnijima.
7. Čistač bi trebao biti široko dostupan i isplativ za korištenje u industriji, jeftin i imati visoku učinkovitost sulfidne reakcije pri svim uvjetima uporabe

## 6. Čistači sumporovodika koji su dosad korišteni u industriji

Na početku će biti opisana prva razvijena generacija čistača sumporovodika opisana u literaturi.

Spojevi bakra, posebno bakarni karbonat<sup>5</sup> korišteni su u radovima bušenja kako bi se uklonio H<sub>2</sub>S. Zapravo, ako se doda isplakama na bazi vode, H<sub>2</sub>S će se istaložiti kao netopljivi bakar sulfid prema sljedećoj jednadžbi:



Iako su testovi pokazali da je njegova reakcija sa sulfidom vrlo brza i učinkovita, nepraktično ga je koristiti kao predtretman prilikom operacija bušenja, budući da bakar ostaje na površini bilo kojeg feritnog materijala i stvara korozijski članak. Postoje izvješća da su zbog toga ti čistači na proizvodnim poljima prouzročili velike probleme s korozijom.<sup>5</sup> Također se može zaključiti da se spojevi bakra mogu koristiti kako bi uklonili sumporovodik tamo gdje nema kontakta s feritnim materijalima, na primjer u slučaju ako je sumporovodik izbio na površinu radi pritjecanje velike količine plina. Vodikov peroksid također je predložen kao aditiv isplaci u vodu povratne isplake kako bi sumporovodik pretvorio u slobodni sumpor prema sljedećoj reakciji:



Kemija reakcije je pouzdana, no praktična primjena je vrlo ograničena budući da je vodikov peroksid previše reaktivan s drugim komponentama sustava.<sup>5</sup> Zbog toga je nemoguće postići zadovoljavajuće uklanjanje sumporovodika.

Drugi pristup je dodavanje kemikalija koje sadrže cink i cinkov oksid (ZnO), cink karbonat (ZnCO<sub>3</sub>) i bazni cink karbonat (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) koji se još uvijek koriste u industriji.<sup>16</sup> Topivost ZnO i ZnCO<sub>3</sub> brzo se povećava pri visokim pH ili niskim pH radi amfoterne prirode spojeva cinka, ali osnovni cink karbonat je topljiv na oba kraja pH skale.<sup>11</sup> Ako je pH isplake veći od približno 11 (kao što je to često pri bušenju), stvaraju se ioni cink oksida, koji znatno povećavaju topljivost osnovnog cink karbonata. Ioni cink oksida nastaju zbog toga jer se velika količina OH<sup>-</sup> spaja s ionima cinka.<sup>11</sup>



Potrebno vrijeme (min)	Preostali udio sulfida sa željeznim glukonatom kod 25 °C (mg/l)	Preostali udio sulfida s magnetitom kod 25 °C (mg/l)	Preostali udio sulfida sa željeznim glukonatom kod 55 °C (mg/l)	Preostali udio sulfida s magnetitom kod 55 °C (mg/l)
0	700	700	700	700
20	30	690	0	620
40	0	620	0	490
60	0	600	0	440
80	0	600	0	420
100	0	600	0	410
120	0	600	0	410
140	0	600	0	410

Izvor: Amosa (2009)

Operacijski uvjeti, temperatura i tlak	Brzina korozijskog procesa (mm/g)			
	pH = 5,5	pH = 7,5	pH = 9,5	pH = 11,5
150 °F i 3 000 psi / 65,55 °C i 206,84 bar	0,518	0,401	0,287	0,101
275 °F i 5 000 psi / 135 °C i 344,73 bar	1,432	1,125	0,804	0,282
350 °F i 6 000 psi / 176,66 °C i 413,68 bar	1,887	1,462	1,046	0,364

Source: Amosa (2009)

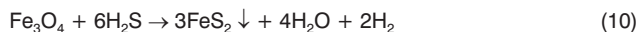
Zbog ovoga fenomena, čistač na bazi cinka se može potpuno razgraditi u isplakama s visokim pH stvarajući visoku koncentraciju cinka ili iona cink oksida kako bi se postiglo brzo i potpuno taloženje sulfida. To čini čistače na bazi cinka učinkovitim.

Međutim, umjereno do visoko dodavanje kemikalija na bazi cinka ima štetne učinke na reologiju isplake, posebno flokulaciju, što uzrokuje gubitak fluida. Ovo je posebno izraženo pri visokim pH vrijednostima.<sup>11</sup>

Spojevi željeza također su testirani i do nedavno korišteni kako bi uklonili sulfid za vrijeme bušenja ili iz proizvedenih fluida. Jedine anorganske kemikalije na bazi željeza koje se trenutačno koriste kao čistači pri bušenju, su oksidi željeza, koji su netopljivi i u vodi i u isplaci. Reakcijski mehanizmi između oksida željeza i topljivih sulfida koji uzrokuju stvaranje raznih spojeva željeza i sumpora mogu uključivati promjene u oksidacijskom stanju, procesima taloženja ili njihovoj kombinaciji.

Međutim, neki stručnjaci za isplake, posebno Alvin<sup>3</sup> Ray i suradnici<sup>20</sup>, Garrett i suradnici<sup>11</sup>, temeljito su istražili tehnologiju čišćenja pomoću oksida željeza te zaključili da je sintetički magnetski oksid željeza, pod trgovačkim imenom *ironite sponge* (magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), najbolji među oksidima željeza namijenjenih čišćenju sulfida. No, u različitim testovima su primijetili da niski pH ubrzava reakciju *ironite spongea* sa sumporovodikom. U laboratorijskim testovima čistača sulfida korišteni su kristali natrijeva sulfida kojima se lako barata umjesto visoko toksičnog plina H<sub>2</sub>S. U testovima kod kojih je isplaci dodan bazični natrijev sulfid umjesto plina H<sub>2</sub>S, a kako oksid željeza reagira samo s H<sub>2</sub>S,

predložena je sljedeća reakcija za otapanje natrij sulfida u vodi.



Budući da bi obje reakcije otapanja imale tendenciju poći ulijevo kod visokog pH, manja djelomična koncentracija H<sub>2</sub>S mogla bi objasniti vrlo malu brzinu reakciju oksida željeza s natrijevim sulfidom u isplakama s pH većim od 8. Znatno veće brzine reakcije uočene u oksidu željeza mogu biti uzrokovane višim tlakom i temperaturom.<sup>3</sup>

No činjenica je da je taloženje sulfida pomoću oksida željeza u biti reakcija redukcije oksidacije između plina i krute tvari, što se ubrzava kod niskih vrijednosti pH i usporava kod visokih vrijednosti pH.<sup>20</sup> Ovo ograničenje ne dopušta specijalistima da *ironite sponge* označe idealnim jer je neuobičajeno da isplake imaju kisele vrijednosti pH.

Potruga za idealnim čistačima se je nastavila do nedavnog razvitka čistača sulfida. Neki od pronalazaka napravljenih u razvoju/podrijetlu novih čistača, posebno organskih spojeva i kelata, nakon prve generacije čistača H<sub>2</sub>S, ukratko su prikazani u nastavku.

Charles i suradnici<sup>7</sup> su primijetili da kemijske tehnike primijenjene na radovima zavodnjavanja naftnih polja (koji su glavni uzrok biogenih sulfida u industriji) u načelu uključuju uporabu neutralizatora, oksidatora i čistača. U prošlosti su neutralizatori poput natrijum hidroksida, amonijaka i amina, korišteni u pokušaju

**Tablica 5. Usporedba inhibicije 50 mg/l sulfida korištenjem dva čistača**  
**Uvjeti testa: 177 °C (350 °F), 4 sata, 413,685 bar (6 000 psi), Odnos sulfid / čistač: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4**

pH	5.5				7.5				9.5				11.5			
	Čistač G		Čistač M		Čistač G		Čistač M		Čistač G		Čistač M		Čistač G		Čistač M	
	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)	Brzina koroz. procesa (mm/g)	I.E. (%)
50	0,527	72,1	0,950	49,7	0,349	76,0	0,764	47,8	0,191	81,7	0,642	38,6	0,039	89,3	0,261	28,8
100	0,018	99,0	0,788	58,2	0,013	99,1	0,660	54,9	0,010	99,1	0,544	47,9	0,004	99,0	0,242	34,0
150	0,018	99,0	0,626	66,8	0,013	99,1	0,550	62,4	0,010	99,1	0,446	57,4	0,004	99,0	0,219	40,4
200	0,018	99,0	0,471	75,1	0,013	99,1	0,434	70,3	0,010	99,1	0,342	67,3	0,004	99,0	0,194	47,2

uklanjanja sumpovorodika iz proizvedenih fluida, Ovi materijali nisu preporučljivi jer se sumporovodik može lako regenerirati unutar sustava zavodnjavanja naftnoga polja kada se promijeni pH, Kemijski oksidatori mogu odstraniti sumporovodik kod radova zavodnjavanja naftnoga polja, no mogu proizvesti neželjene nuspojave, poput korozije i stvaranja neželjenih krutih tvari, Primjeri oksidatora uključuju klor, klor dioksid, hipoklorit, vodik peroksid i tiosulfat.<sup>7</sup>

Prema izvještaju autora neki pokušaji uporabe soli metala i oksida kao čistača kod zavodnjavanja naftnih polja rezultirali su stvaranjem neželjenih krutih tvari, metalnih sulfida, Kao alternativa predloženi su zeolitni filteri presvučeni solima metala.

Charles i suradnici<sup>7</sup> su usporedili vodikov peroksid i neke kemikalije koje sadrže klor sa sposobnošću čišćenja akroleina i formaldehida u sustavu zavodnjavanja, Donijeli su sljedeći zaključak: "Vodikov peroksid omogućio je izvjesnu kontrolu, iako izaziva zabrinutost radi ubrzane popratne korozije kisikom u samim sustavima ležišta. Čini se da kemikalije koje sadrže klor (klor dioksid i natrijev hipoklorit) učinkovito uklanjaju sumporovodik u kiselim i neutralnim vodama, ali učinkovitost im počinje padati u alkalijским uvjetima. Ovi materijali koji sadrže klor su tijekom eksperimenata formirali čestice (koloidni sumpor), koje mogu biti korozivne."

Konačni je zaključak bio da su i formaldehid i akrolein aldehidi i da se najveća učinkovitost ovih čistača sulfida može uočiti kod radova površinskog čišćenja kod tretmana sustava zavodnjavanja naftnih polja. Rezultati djelovanja ovise o prirodi sustava i mehanizmu procesa čišćenja. Jednom kada se u određenome sustavu ovi koncepti utvrde, mogu se donijeti gospodarske procjene.<sup>7</sup> Na osnovu tih istraživanja je zapaženo da se formaldehid, osim što se koristi kao čistač u isplakama, proizvedenim fluidima i plinovima, može koristiti pri površinskom čišćenju sustava zavodnjavanja.

Međutim, u slučaju mogućih procesa temeljenih na organskim reaktantima kao što su akril, formaldehid i drugi, javljala su se neriješena pitanja koja tiču zdravlja, sigurnosti i aspekata djelovanja reaktanata i produkata reakcija na okoliš. Na primjer, utvrđeno je da formaldehid ima ograničenu uporabu u industriji nafte jer je kancerogen.<sup>18</sup>

Preporuča se da više skupina aldehida bude podvrgnuto testovima kako bi se utvrdilo da li se još neki od njih mogu koristiti kao sigurni čistači.

Sitz i suradnici<sup>21</sup> su radili na ispitivanju kondenzatima amin-aldehida i zaključili da su ti kondenzati pogodni za uklanjanje sumporovodika iz proizvedenih fluida, kako bi zadovoljili trgovačke specifikacije po pitanju najveće dopuštene koncentracije od 4 ppm sumporovodika u plinu. No jedna od mana povezanih s proizvodima je njihova skupoća uzevši u obzir veliku količinu fluida koju treba obraditi.

Naglasili su da su otopine nitrata, akril, kaustični čistači, formaldehid i kondenzati amin-aldehida najprikladniji za čišćenje (za poslove odsumporavanja) proizvode nafte, vode i plina.<sup>21</sup>

Nasr-El-Din i suradnici<sup>18</sup> također su pronašli da je pri radovima na cjevovodu ili rafinerijama glavni cilj površinsko čišćenje. Primijećeno je da je razvijeno nekoliko različitih metoda suzbijanja za poslove površinskog čišćenja. Razvijene su kemikalije za suzbijanje koje sadrže aldehide od kojih je najučinkovitiji agens formaldehid, koji stehiometrijski reagira sa sumporovodikom i proizvodi trithiane (CH<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), vrlo netopljiv materijal. No jedna od glavnih mana povezanih s ovim organskim kemikalijama, uz to što stvaraju vrlo kompleksne kemijske reakcije i skupoće nekih od njih, je toksičnost za ljude, na primjer visoka kancerogenost ranije spomenutog formaldehida. Osim toga, uočeno je da uporaba ovih kemikalija najprimjerenija u rafinerijskim operacijama poput odsumporavanja plina ili pri radovima površinskog čišćenja.<sup>18</sup> U američkom patentu, podnesenom od Freniera<sup>10</sup>, ustanovljeno je da su kelatni agensi poput amonijevih soli etilendiamintetraoctene kiseline (tretirana amonijakom - EDTA), hidroksiletil etilen diamin 3-octena kiselina (tretirana amonijakom - HEDTA) i dietilentriamin pentaoctena kiselina tretirana amonijakom (DPTA) korišteni kao čistači sulfida do temperature od 200 °C, ali se njihova mogućnost čišćenja smanjuje pri temperaturama nižim od 100 °C.<sup>10</sup> Sažeto, ovi kelatni agensi nisu prikladni kao čistači pri uvjetima bušenja gdje temperature mogu biti i do 500 °C, ovisno o dubini bušotine.

Alan i suradnici<sup>2</sup> su primijetili da je čistač na osnovu triazina vrlo postojan i učinkovit kada se primjeni kod procesa na naftnim poljima, no njegova je mana da se na temperaturama manjim od 40 °C, stopa čišćenja H<sub>2</sub>S

triazinom značajno smanjuju. Daljnja su istraživanja pokazala da je stabilizirani klor-dioksid učinkovit čistač u proizvedenim fluidima, kod širokog raspona temperatura. No, ova su istraživanja provedena na ublaženim SRB- stvorenim sulfidima (SRB sulfate-reducing bacteria) u dugačkim cjevovodima za transport i spremnicima za pohranjivanje. Uočeno je da se kemijski proizvodi poput aldehida, nitrita, peroksida, kelatiranog željeza, amina, triazina i klor-dioksida mogu efikasno primijeniti u procesu odsumporavanja tj. za čišćenje sulfida u proizvedenim fluidima i da kemikalije i nisu primjenjive u operacijama bušenja.

Norman i suradnici<sup>19</sup> također su primijetili da iako anorganski materijali koje su iskušali kao čistače sulfida sadrže spojeve bakra, natrijski nitrit, vodikov peroksid, natrijev klorit i klor dioksid. Svi imaju jedan ili dva nedostatka. Neki spojevi su štetni, korozivni ili imaju korozivne nusproizvode, mogu biti nestabilni ili potencijalno eksplozivni i mogu zahtijevati posebne tehnike rukovanja. Ujedno je primijećeno da ispitani organski čistači sadrže formaldehid, glutaraldehid te posebice glioksal kao i mješavinu glioksal/ surfaktanta. Ustanovljeno je da niti jedan od ovih materijala nije zadovoljavajući. Vrlo sporo reagiraju sa sumporovodikom, nestabilni su kod visoke temperature i tlaka i stvrdnjavaju se pri niskim temperaturama i dužem skladištenju. Neki od njih su skupi, imajući na umu veliku količinu mješavine ugljikovodika i vode koje treba obraditi. Ukoliko se rabi čistač sumporovodika koji sporo reagira, na primjer glioksal, možda će biti potrebno ili unijeti ga na točki kod koje će biti omogućeno maksimalno vrijeme reakcije ili znatno povisiti dozu.

Nakon toga je tražen podoban čistač koji će biti stabilan na ekstremnim uvjetima, zbog dubine bušotine od oko (i više) od 2 438,4 m (8 000 ft) i povišenim temperaturama od 54 °C, te povišenim tlakom do 538 bar (5 200 psi). Na kraju je odabran amonijev bisulfat za koji je zaključeno da, usprkos visokoj topljivosti u vodi, najučinkovitije funkcionira kao čistač, ako se uzme u obzir odnos težine čistača i sumporovodika. Odnos težine čistača i sumporovodika može biti najmanje 2:1 kada se radi o velikom vremenu reakcije (npr. 20 sati), no za kraće vrijeme (npr. minute) potreban je odnos težine 7.4:1 ili veći. Dapače, u pokušaju da se postignu zadovoljavajući rezultati, nađena je vrijednost 20:1 za odnos težine čistača i sulfida.<sup>19</sup> Međutim, valja pažljivo razmotriti hoće li se poremetiti reološke osobine isplake u slučaju da se koriste velike količine čistača. Općenito se zahtijeva da se čistači koriste u malim količinama. Budući da je većina ovih čistača skupa, ispravna metoda njihova dodavanja bitna je i iz praktičnih i ekonomskih razloga.

Osim toga idealni čistač mora imati sposobnost trenutačnog i potpunog uklanjanja sulfida iz sistema, a to je u suprotnosti s onim što je primijećeno u testiranome natrij-bisulfatu.

Iako je u nekim područjima, gdje se tijekom bušenja može naići na sumporovodik, postalo uobičajeno koristiti isplake na bazi nafte, izgleda da se time zaštićuju samo metalni dijelovi. Topljivost sumporovodika u nafti je veća nego u vodi i više ovisi o tlaku, stoga više

sumporovodika može u isplaku biti uneseno na dnu kanala bušotine i osloboditi se odjednom kada se tlak ukloni. To uzrokuje oslobađanje velike količine sumporovodika na površini.<sup>5</sup> Osoblju koje radi na ležištu to predstavlja potencijalnu opasnost za zdravlje. Stoga je radi sigurnosti osoblja, uporaba čistača sumporovodika važna čak i kada se koristi isplaka na bazi nafte. Garrett i suradnici<sup>12</sup> ispitali su kemikalije koje bi najbolje odgovarale za primjenu u isplakama na bazi nafte. Jedina nedoumica u vezi uporabe čistača u isplakama na bazi nafte vezana je uz njihovu topljivost u isplaci.

Garrett i suradnici<sup>12</sup> ispitali su u isplaci na bazi nafte dva čistača sumporovodika: cink oksid, anorgansku kemikaliju u formi bijelog praška u kojoj cink čini 80 posto (wt%) težine i cink naftenate, organsku tekućinu topljivu u vodi, tamnosmeđe boje, mješovite molekularne strukture koja težinski sadrži približno 12 posto cinka. Nakon testova je zaključeno da je anorganski spoj dobar kandidat kao čistač H<sub>2</sub>S za isplake na bazi nafte. Lako je dostupan, jeftin i sadrži visok postotak cinka. Spoj je očistio sav H<sub>2</sub>S brže od cink napftenata pretvarajući aktivne sulfide u inertniji oblik, a nakon analize isplake je pokazivala "nula sulfida".

Pored toga, otkriven je učinkovitiji i po okolinu prihvatljiviji čistač sulfida, kada je Eric<sup>9</sup> kao US patent 2004. objavio da željezni (crni) glukonat može biti učinkovit u uklanjanju sulfida iz isplake. Iako je Eric obavio neke testove kako bi proučio učinke odsumporavanja kompleksa željeza, glavna ispitivanja su napravljena kako bi se spoznalo djelovanje željeznog glukonata na reologiju bušaće isplake te je zaključeno da negativnih učinaka nema. Odsumporavanje je pokazalo da kompleks ima mogućnost učinkovitog čišćenja sumporovodika.

Kasnije je Amosa<sup>4</sup> napravio više istraživanja na željeznom glukonatu kako bi utvrdio provedivost unosa sulfida i kontrolu korozije dodavanjem željeznoga glukonata bušačoj isplaci u bušotinama koje sadrže sulfide. Budući da dosad ništa nije učinjeno kako bi se prikazali realni uvjeti na bušačem postrojenju radi testiranja stabilnosti željeznog glukonata (u smislu njihovih učinaka na čišćenje H<sub>2</sub>S i sprečavanja korozije), posebice pri HTHP (visoka temperatura, visoki tlak) uvjetima, zaključeno je da bi se isplatilo napraviti ispitivanja na temperaturi do 176 °C (350 °F) i tlaku do 413 bar (6 000 psi), kako bi se ispitalo može li kompleks željeza biti stabilan i pri tim uvjetima zadržati svoja svojstva čišćenja i sprečavanja korozije. Predložena/vjerojatna reakcija željeznog glukonata sa sulfidima prikazana je u jednadžbi 11<sup>4</sup>:



željezni glukonat + sulfid → željezni sulfid + glukonat

Amosa<sup>4</sup> je izvršio testove učinkovitosti odsumporavanja kompleksa pri različitim uvjetima temperature od 25 °C, 35 °C, 45 °C i 55 °C i miješanju od 140 minuta. Isti testovi napravljeni su radi usporedbe na magnetitu (ironite sponge). Koncentracija čistača i sulfida bila je 1:1 u svim uvjetima testiranja. Sadržaj sulfida bio je mjeren u intervalima miješanja od 20 minuta i primijećeno je da se već pri temperaturama od 25 °C može povećati

sposobnost čišćenja od strane kompleksa. Također primijećeno je da što je veća temperatura medija to je veća brzina reakcije između čistača i sulfida. To je primijećeno tijekom testiranja i za željezni glukonat i za magnetit. Isplaka je pokazala da je sadržaj sulfida nula unutar vremena miješanja od 40 minuta kod temperature od 25 °C, ali nulti udjel sulfida postignut je u prvih 20 minuta miješanja pri temperaturi od 55 °C (Tablica 3). Željezni glukonat mogao je očistiti sulfid sa 100-postotnom učinkovitošću dok je učinkovitost magnetita bila samo 30 posto.<sup>4</sup>

Uobičajena praksa u tehnologiji isplake je da se sposobnost sprječavanja korozije procjeni tako da se pažljivo promatra može li čistač potaknuti smanjenje korozije bušačkih alata. Dobro je poznato da je sumporovodik jedan od glavnih uzroka korozije bušaće opreme pa su zato normalna nastojanja da se smanji sadržaj sulfida u isplaci kako bi se smanjila brzina korozijskih procesa kod bušačkih alata. Napravljeni su različiti testovi s ciljem ispitivanja efikasnosti zaštite kompleksa željeza kod različitih uvjeta temperature i tlaka, npr. 65,5 °C/206,8 bar (150 °F/3 000 psi), 135 °C/344,7 bar (275 °F/5 000 psi) i 176,6 °C/413,6 bar (350 °F/6 000 psi).<sup>4</sup> Neki testovi su zbog usporedbe napravljeni i na magnetitu (*ironite sponge*). Uvjeti viših temperatura i tlakova doprinijeli su većoj efikasnosti sprječavanja korozije tijekom testiranja.<sup>4</sup> Željezni glukonat je iskazao gotovo stopostotnu efikasnost sprječavanja korozije u usporedbi 47 posto efikasnosti magnetita kod alkalnog pH što je najbolje za isplake. Uočeno je da su brzine korozije bile vrlo male, a točkasto korodiranje na odrescima bilo je značajno reducirano kod radnih uvjeta od 176,6 °C/413,6 bar (350 °F/6 000 psi), kao što je prikazano u tablici 5, u usporedbi s brzinama korozije dobivenih kontrolnim testovima prikazanim u tablici 4. Isti trend vidi se i u rezultatima dobivenim kod drukčijih uvjeta rada npr. 65,5 °C/206,8 bar (150 °F/3 000 psi) i 135 °C/344,7 bar (275 °F/5 000 psi).<sup>4</sup>

Ispituje se korištenje željeznog glukonata kao čistača u drugim medijima, kao što su sirova nafta i proizvedeni fluidi.

Iz navedenog izgleda da se traženje idealnog čistača za primjenu u industriji nafte i plina nastavlja.

## 7. Zaključci i preporuke

Čistači sumporovodika imaju višestruku primjenu na naftnim poljima kod radova na bušenju i procesu odsumporavanja, a vrsta čistača potrebnog za određenu namjenu ovisi o tome djeluje li dobro u određenom mediju.

- Iako je pronađeno mnogo čistača sumporovodika, svaki od njih ima jedno ili više ograničenja koja se kreću od pretjeranih cijena do problema sa zdravljem, sigurnošću i okolišem.
- Nedavno je utvrđeno da je željezni glukonat efikasan i povoljan po okolinu, ali se laboratorijski testovi moraju provesti u stvarnosti na bušačem postrojenju. On se ujedno treba ispitati i u drugim medijima, a ne samo na isplaci, kako bi se procijenila njegova

primjenljivost kao čistača sumporovodika u tim medijima.

- Potrebno je napraviti studiju optimizacije reakcije između željeznog glukonata sumporovodika.
- Nužan je razvoj čistača sumporovodika, koji bi moguće ujedinio mješavine kemikalija ili posebno ispitivane spojeve koji bi svojom kvalitetom mnogo bolje odgovarali idealnom čistaču.
- Potrebna su temeljita testiranja svakog pojedinog čistača sumporovodika, izvornog ili dizajniranog, kako bi se znalo ima li zadovoljavajuću mogućnost čišćenja u svakoj primjeni te da neće nepovoljno djelovati na reologiju (kada se koristi u bušačkoj isplaci) kod različitih uvjeta temperature i tlaka. U protivnom, istraživač određenog čistača bi trebao utvrditi za koji je medij određeni čistač najpovoljniji.



Authors:

**M.K. Amosa**, Department of Chemical Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria, Corresponding author.  
Tel.: +2348052041750, +2348033981797  
E-mail: dhakisalafi@live.com

**I.A. Mohammed**, Department of Chemical Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria.

**S. A. Yaro**, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria.

UDK : 622.24.063 : 661.225 : 504 : 628.5

622.24.63	rudarstvo, bušotine, fluidi
661.225	sulfidi
504	ekologija, zaštita okoliša
628.5	zaštita od zagađenja