IJSSP

المجلة الدولية لنشر الدراسات العلمية
المجلد الثامن – العدد الأول – البحث السادس (ص: 67 - 78)
15 – كانون الثاني – 2021 م

www.ijssp.com ISSN: 2707-5184 International Journal of Scientific Studies Publishing

[دراسة أهم الطرق الكيميائية المستخدمة في إزالة غاز H2S من البترول]

[إعداد الباحث:عادل فرجاني]

[كلية العلوم / قسم الكيمياء - جامعة طبرق]

ملخص:

تعتبر إزالة كبريتيد الهيدروجين تحديًا اقتصاديًا وبيئيًا طويل الأجل يواجه صناعات النفط والغاز. نظرًا لوجود كبريتيد الهيدروجين في العديد من الخزانات البترولية لأنه خطير للغاية على صحة الإنسان ، وسام لمحفزات المعالجة ، ومسبب للتآكل للمعدات.

فقد لوحظت زيادة غير متوقعة في تركيز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) في المراحل الغازية والزيتية والمائية للسوائل المنتجة.

تتوفر تقنيات مختلفة لإزالة غاز H_2S. ولكل منها واحد أو أكثر من القيود التي تتراوح من الأسعار الباهظة إلى مشاكل الصحة والسلامة والبيئة.

توفر هذه الورقة الأساس النظري لاقتراح بعض التقنيات لكيفية ازالة غاز كبريتيد الهيدروجين من الحقول النفطية التي تتغذى منها مصفاه طبرق بعد قياس نسبة الغاز فيها . والتي يمكن أن تساهم في الوصول الآمن للنفط والغاز الطبيعي من فوهة البئر إلى المستهلك.

الكلمات الافتتاحية : كبريتيد الهيدروجين ، البيئة ، تقنيات الإزالة ، محفزات المعالجة.

[Study the Most Important Chemical Methods Used to Remove H2S Gas from Petroleum]

Adel Ferjani / Faculty of Science, Chemistry Department, Tobruk University

Abstract

Hydrogen sulfide removal is a long-term economic and environmental challenge facing the oil and gas industries. Since hydrogen sulfide is present in many petroleum tanks because it is very dangerous to human health, toxic to processing catalysts, and corrosive to equipment an unexpected increase in hydrogen sulfide (H_2S) concentration was observed in the gaseous, oily and aqueous phases of the produced liquids.

Various technologies are available to remove H_2S gas. Each has one or more restrictions that range from exorbitant prices to health, safety and environmental problems.

This paper provides the theoretical basis for proposing some techniques for how to remove hydrogen sulfide gas from the oil fields from which the Tobruk refinery feeds after measuring the percentage of gas in them. Which could contribute to the safe access of oil and natural gas from the wellhead to the consumer.

Keywords : Hydrogen sulfide , Environment , Removal technologies , Processing catalysts

مقدمة:

كبريتيد الهيدروجين (H2S) غاز عديم اللون ، أكّال ، قابل للذوبان في الماء ، شديد السمية ، وقابل للاشتعال وله رائحة كريهة مميزة للبيض الفاسد. نظرًا لأنه أثقل من الهواء ، فهو عرضة للتراكم في المناطق المنخفضة ذات التهوية السيئة (دورمان وآخرون , 2002)

تمثل إدارة كبريتيد الهيدروجين (H2S) تحديًا في كل مرحلة من مراحل إنتاج الهيدروكربون وتكريره ونقله. يضر كبريتيد الهيدروجين بقيمة المنتج ، ويضر بالوضع البيئي والسلامة ، ويضر بسلامة البنية التحتية من خلال التآكل ، وينتج الروائح.

أصبح إنتاج حقول الغاز التي تحتوي على كبريتيد الهيدروجين أكثر انتشارًا في صناعة النفط والغاز العالمية. نظرًا لاستنفاد الآبار التقليدية وأصبحت اقتصاديات إنتاج الغاز غير التقليدي مواتية ، استجابت الصناعة من خلال إنتاج حقول غاز تحتوي على غاز حامض (H2S) هي سبب مجموعة واسعة من المشكلات التي تواجهها الصناعة حاليًا ، بما في ذلك ميل قوي لتكوين بلورات هيدرات الغاز التي يمكنها سد خطوط التدفق.

بمجرد إجراء اختبار للكشف عن كبريتيد الهيدروجين ، من الضروري تخفيف آثاره وإحضار النفط الخام إلى المواصفات المطلوبة. هناك تقنيات ميكانيكية / تشغيلية (فيزيائية) وبيولوجية وكيميائية للتخفيف يختارها المهندسون وفقًا للخصائص الخام وتركيز كبريتيد الهيدروجين والاعتبارات الاقتصادية والمتغيرات الأخرى. لذلك هدفت هذه الدراسة إلى تحديد:

1- دراسة أهم الطرق الكيميائية المستخدمة لازاله غاز H2S واقتراح الطريقة المناسبة لإزالته .

2- معرفة مميزات وعيوب كل طريقة والتعرف على تأثير الغاز على صحة الإنسان والأضرار الاقتصادية التي تلحق بالدولة نتيجة انبعاثات غاز كبريتيد الهيدروجين.

اهمية البحث :

اصبحت دراسة تقنية إزالة H2S الأكثر كفاءة هي محور مجتمع اليوم. ، اذ ان غاز H2S له ضرر كبير لمعدات الإنتاج في المعدات الكيميائية ، وسوف يتسبب في تآكل خطير للمعدات ، وبالتالي فإن الحاجة إلى الإزالة في الوقت المناسب لضمان أن جهاز الإنتاج يمكن أن ينفذ " السلامة " ، إنتاج واسع وطويل وكامل وممتاز.
بالإضافة إلى ذلك ، تتأثر جودة المنتج أيضًا بالكبريت ، من أجل ضمان فعالية الشركات ، تحتاج دول العالم إلى تعزيز التحكم في محتوى H2S في مؤشرات التحكم في الزيت. من خلال التحكم في محتوى H2S في معالجة البترول كما هو الحال في مصفاه مدينة طبرق ، يمكن تحقيق حماية البيئة والإنتاج النظيف ، وذلك لضمان جودة المعدات الكيميائية والزيت في عملية التكرير ومؤشر حماية البيئة للمصفاه.

بالتالي تأتى اهمية البحث في توضيح العديد من التقنيات المتاحة لإزالة كبريتيد الهيدروجين من النفط بعيدًا عن متناول المستخدمين وعمليات النقل ومعرفة كفاءة المحققة باستخدام كل تنقية . ومميزات وعيوب كل طريقة وتوضيح الطريقة المقترحة الانسب للازالة .

IJSSP
المجلة الدولية لنشر الدراسات العلمية
المجلد الثامن – العدد الأول – البحث السادس (ص: 67 - 78)
15 – كانون الثاني – 2021 م
www.ijssp.com ISSN: 2707-5184 International Journal of Scientific Studies Publishing

الدراسات السابقة :

تعتبر عملية التخلص من كبريتيد الهيدروجين (H2S) عن مجاري الغاز له تداعيات اقتصادية وبيئية كبيرة على صناعات النفط والغاز. فقد ذكر (موفريوس , واخرون . 2020) في دراسته فصل H2S عن طريق الامتزاز غير التفاعلي والتفاعلي من الغازات الصناعية المختلفة ، مع التركيز على المواد الأكثر استخدامًا مثل الزيوليت الطبيعي أو الاصطناعي ، والكربون المنشط ، وأكاسيد المعادن. فقط لاحظ أن الكربون المنشط يمكن أن يحقق بشكل عام قدرات امتصاص أعلى من الزيوليت وأكاسيد المعادن .

كما ذكر (Amosa et al , 2010) الى انه يجب الحفاظ على صحة الموظفين والحفاظ على حماية جيدة للمواد في ظل مجموعة متنوعة من الظروف مع كونها مقبولة بيئيًا. وذلك من خلال الجهود التي تم بذلها حتى الآن في الصناعة لتقليل أو التخلص من المشكلات المختلفة التي تسببها كبريتيد الهيدروجين أثناء عمليات التنقيب عن النفط والغاز باستخدام بعض المواد الكيميائية. تتم مقارنة مزايا وعيوب استخدام المواد الكيميائية المختلفة لكسح سوائل حفر كبريتيد الهيدروجين والسوائل المنتجة. وهذا ما بينه (Hazrati. et al .2012) في دراسة بانه تتم الازاله بطريقة التجريد متبوعًا بالامتزاز. حيث تم تصنيع مواد ماصة ZnO / MCM-41 المحتوية على 5 و 17.5 و 30٪ بالوزن من الزنك وتم تمييزها باستخدام XRD وامتصاص النيتروجين. تم استخدام هذه المواد كممتزات لإزالة H2S المنزوع من الزيت الخام. تم استخلاص H2S من النفط الخام إلى الطور الغازي عن طريق الفصل الساخن.

كما وضح (Sami . et al .2010) في دراسته كيفية تأكل غاز كبريتيد الهيدروجين و ثاني أكسيد الكربون لخطوط الأنابيب في حقول النفط والغاز ومكثفات الغاز. حيث ظهر العديد من العوامل التي تؤثر على معدل تآكل CO2 و H2S للفولاذ في وسائط حقول النفط والغاز. الخصائص الوقائية للكبريتيد كدالة للضغط الجزئي لـ H2S و CO2 ودرجة الحموضة ودرجات الحرارة.

مشكلة البحث :

على الرغم من أن H2S غاز قابل للاشتعال ، إلا أن سميته عالية جدًا بحيث لا يتم الوصول إلى مستواه القابل للاشتعال قبل أن يبدأ في إيذاء الناس خصوصا العاملين في قطاع النفط والغاز. يمكن للناس التعرف حتى على كميات ضئيلة من H2S في نطاق الأجزاء لكل مليار ، أقل بكثير من مستوى الخطر ، من خلال الرائحة المميزة للبيض الفاسد. على الرغم من أن عتبة رائحة كبريتيد الهيدروجين منخفضة للغاية ، إلا أن التعرض المستمر فوق 30 جزء في المليون يؤدي إلى فقدان الفرد القدرة على شمه . وفقًا لهيئة الصحة والسلامة التنفيذية بالمملكة المتحدة ، فإن حد التركيز المقبول للتعرض لغاز كبريتيد الهيدروجين 5ppm لمدة 8 ساعات. هذا وتتعدد الطرق المستخدمة في ازاله H2S. ولكل منها مزاياها وعيوبها في عملية الإزالة الامر الذى يتطلب دراسة مستفيضة ومراقبة وجود غاز H2S واقتراح الطريقة الانسب للتخلص منه في موقع الدراسة والتي هي مصفاة مدينة طبرق .

المشاكل التي يسببها غاز كبريتيد الهيدروجين:

صحة وسلامة الموظفين واحدة من المشاكل الرئيسية التي يسببها كبريتيد الهيدروجين فيما يتعلق بصحة وسلامة الموظفين. إن التعرض لمدة ثماني ساعات كحد أقصى لتركيزات تزيد عن 100 جزء في المليون من كبريتيد الهيدروجين يسبب النزيف والموت. يمكن أن تكون التركيزات التي تزيد عن 600 جزء في المليون قاتلة في غضون ثلاث إلى خمس دقائق.

يوضح الجدول 1 المخاطر المحتملة التي يمكن أن يسببها كبريتيد الهيدروجين للأفراد من التعرض قصير المدى.

الجدول 1: الآثار الصحية من التعرض قصير الأمد لكبريتيد الهيدروجين

Concentration (ppm)	Health effect
0.01 - 0.3	Odour threshold
1-20	Offensive odour, possible nausea, tearing of the eyes or headaches with prolonged exposure
20-50	Nose, throat and lung irritation; digestive upset and loss of appetite; sense of smell starts to become fatigued; acute conjunctivitis may occur (pain, tearing and light sensitivity)
100-200	Severe nose, throat and lung irritation; ability to smell odour completely disappears.
250-500	Pulmonary edema (build up of fluid in the lungs(
500	Severe lung irritation, excitement, headache, dizziness, staggering, sudden collapse (knockdown), unconsciousness and death within a few hours, loss of memory for the period of exposure
500-1000	Respiratory paralysis, irregular heartbeat, collapse and death without rescue.
>1000	Rapid collapse and death

IJSSP
المجلة الدولية لنشر الدراسات العلمية
المجلد الثامن – العدد الأول – البحث السادس (ص: 67 - 78)
15 – كانون الثاني – 2021 م
www.ijssp.com ISSN: 2707-5184 International Journal of Scientific Studies Publishing

تأثيرات كبريتيد الهيدروجين على المعادن:

يتسبب كبريتيد الهيدروجين بشكل أساسي في حدوث مشاكل تآكل في خيوط الحفر وأنابيب النقل وخزانات التخزين وما إلى ذلك. يتسبب كبريتيد الهيدروجين في تكسير إجهاد الكبريتيد وتقصف الهيدروجين والتآكل في عمليات النفط والغاز. يعتمد تآكل الحديد في وجود كبريتيد الهيدروجين والماء على تفكك جزيء كبريتيد الهيدروجين. يتأكسد الحديد إلى الشكل الحديدي عند الأنود.

بشكل أساسي ، يشمل مصطلح "الكبريتيدات" المستخدم في عمليات النفط والغاز جميع الأنواع الثلاثة القابلة للذوبان في الماء ، H2S و HS- و S2- ، والتي تتعايش في نظام المياه الكبريتيدية. كما هو موضح في مخطط التأين لكبريتيد الهيدروجين في الشكل 1 ، يمكن ملاحظة أن جزيء H2S يسود في النطاق الحمضي ، حيث يكون الرقم الهيدروجيني أقل من 7. في النطاق من 7 إلى 12 ، يسود HS أحادي التكافؤ وفوق الرقم الهيدروجيني 12 ، ثنائي التكافؤ S2- يسود. يشير الرسم التوضيحي في الشكل 1 إلى أن الممارسة الأكثر أهمية هي أنه عندما يدخل H2S في الطين القلوي ، فإنه يتفاعل لتشكيل كبريتيد قلوي ، غالبًا كبريتيد الصوديوم. في حين أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني هو وسيلة جيدة لمنع H2S من التسبب في مشاكل في ظل ظروف معينة ، فإنه لا يزيله من السائل وأي انخفاض في الرقم الهيدروجيني يمكن أن يخلق خطرًا كبيرًا. أدى ذلك بعد ذلك إلى ظهور آلات جمع الكبريتيد في تاريخ عمليات النفط والغاز.

يوضح الشكل 1 مخطط تأين كبريتيد الهيدروجين

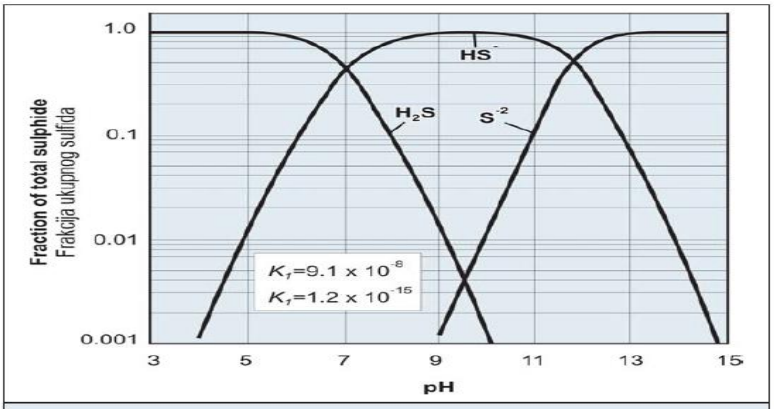

Fig. 1. Ionization chart for the distribution of sulphides[16]
Sl. 1. Dijagram ionizacije distribucije sulfida[16]

IJSSP
المجلة الدولية لنشر الدراسات العلمية
المجلد الثامن – العدد الأول – البحث السادس (ص: 67 - 78)
15 – كانون الثاني – 2021 م
www.ijssp.com ISSN: 2707-5184 International Journal of Scientific Studies Publishing

طرق إزالة كبريتيد الهيدروجين

● **طريقة استخدام مركبات النحاس**: وخاصة كربونات النحاس في عمليات الحفر لإزالة .H2S في الواقع ، إذا تمت إضافته إلى الوحل ذو القاعدة المائية ، فسوف يترسب H2S على شكل كبريتيد نحاسي غير قابل للذوبان وفقًا للمعادلة التالية :

$$CuCO_3 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

على الرغم من أن الاختبارات أظهرت أن تفاعله مع الكبريتيد سريع وفعال للغاية ، إلا أنه من غير العملي استخدامه كعلاج مسبق أثناء عمليات الحفر حيث أن النحاس سوف يخرج من أي مادة حديدية وينشئ خلية تآكل. حسب التفاعل :

$$H_2O_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$$

كيمياء التفاعل سليمة ولكن التطبيق العملي محدود للغاية لأن بيروكسيد الهيدروجين شديد التفاعل مع المكونات الأخرى للنظام. ونتيجة لذلك ، سيكون من المستحيل الحصول على إزالة مرضية لكبريتيد الهيدروجين. ايضا يمكن إضافة المواد الكيميائية المحتوية على الزنك وأكسيد الزنك (ZnO) ، وكربونات الزنك ($ZnCO_3$)وكربونات الزنك الأساسية ($Zn_5(OH)_6(CO3)_2$) التي لا تزال تستخدم في الصناعة.

تزداد قابلية ذوبان ZnO و $ZnCO_3$ بسرعة عند درجة حموضة عالية أو درجة حموضة منخفضة بسبب الطبيعة المتذبذبة لمركبات الزنك ولكن كربونات الزنك الأساسية قابلة للذوبان في طرفي مقياس الأس الهيدروجيني. إذا كان الرقم الهيدروجيني للطين أعلى (كما هو الحال في كثير من الأحيان في الحفر) ، تتشكل أيونات الزنك ، مما يزيد بشكل كبير من قابلية ذوبان كربونات الزنك,

$$Zn^{2+} + 3OH^- \rightarrow Zn(OH)_3_$$
$$Zn(OH)_3_ + OH^- \rightarrow Zn(OH)_4$$

نتيجة لهذه الظاهرة ، يمكن أن يذوب كاسح قاعدة الزنك تمامًا في طين عالي الأس الهيدروجيني مما يعطي تركيزًا عاليًا من أيونات الزنك أو الزنك من أجل ترسيب سريع وكامل للكبريتيدات. هذا يجعل كاسحات قاعدة الزنك فعالة. ومع ذلك ، فإن الإضافات المعتدلة إلى الثقيلة من المواد الكيميائية التي تحتوي على قاعدة الزنك تسبب تأثيرات ضارة على الطين ، وخاصة التلبد ، وتسبب فقدان السوائل. يتزايد هذا خاصة عند ارتفاع درجة الحموضة. كما تم اختبار مركبات الحديد ووضعها موضع التنفيذ حتى الوقت الحالي لإزالة الكبريتيد أثناء الحفر أو في السوائل المنتجة. المواد الكيميائية الوحيدة غير العضوية ذات القاعدة الحديدية المستخدمة حاليًا في

IJSSP
المجلة الدولية لنشر الدراسات العلمية
المجلد الثامن – العدد الأول – البحث السادس (ص: 67 - 78)
15 – كانون الثاني – 2021 م
www.ijssp.com ISSN: 2707-5184 International Journal of Scientific Studies Publishing

الحفر والسوائل المنتجة هي أكاسيد الحديد ، وهي غير قابلة للذوبان في كل من الماء والطين. قد تتضمن آليات التفاعل بين أكاسيد الحديد والكبريتيدات القابلة للذوبان التي تسبب تكوين مركبات مختلفة من الحديد والكبريت تغييرات في حالة الأكسدة أو الترسبات أو توليفات من الاثنين. ومع ذلك ، فإن بعض المتخصصين في سوائل الحفر ، وخاصة (Garrett et al.2012) قد بحثوا في تقنية الكسح لأكاسيد الحديد وخلصوا إلى أن أكسيد الحديد المغناطيسي الصناعي الذي يحمل اسم العلامة التجارية الإسفنج الحديدي (أكسيد الحديد الأسود) هو الأفضل من بين أكاسيد الحديد لمهام تنظيف الكبريتيد. لكنهم لاحظوا في العديد من الاختبارات أن انخفاض درجة الحموضة يسرع من تفاعل الإسفنج الحديد مع كبريتيد الهيدروجين. استخدمت الاختبارات المعملية لكاسحات الكبريتيد بلورات كبريتيد الصوديوم التي يسهل التعامل معها بدلاً من غاز H_2S عالي السمية. في الاختبارات حيث تمت إضافة كبريتيد الصوديوم بدلاً من غاز H_2S وبما أن أكسيد الحديد يبدو أنه يتفاعل فقط مع H_2S ، فقد تم اقتراح التفاعلات التالية لمحلول كبريتيد الصوديوم في الماء:

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaHS + NaOH$$

$$NaHS + H_2O \leftrightarrow H_2S + NaOH$$

$$Fe_2O4 + 6H_2S \rightarrow 3FeS_2\downarrow + 4H_2O + 2H_2$$

● - طريقة إزالة أكسدة كبريتيد الهيدروجين

في الوقت الحاضر ، وفقًا لمبدأ الحموضة الضعيفة والإزالة الاختزالية المعززة ، تشتمل أكسدة وإزالة H_2S بشكل أساسي على نوعين من طرق أكسدة H_2S: الأكسدة الرطبة والأكسدة الجافة.

طريقة الأكسدة الجافة: أظهرت النتائج أنه يمكن أكسدة كبريتيد الهيدروجين إلى أكسيد الكبريت أو الكبريت بالأكسدة الجافة. وهي تشمل بشكل أساسي طريقة كلاوس وطريقة إزالة الكبريت من أكسيد الحديد وإزالة الكبريت من الزنك المركب. عندما يتم إزالة H2S بواسطة Claus ، فإن المبدأ هو أن H2S الجزئي في فرن الاحتراق يتفاعل مع الأكسجين لتكوين S2O ، ثم مع غاز H2S المتبقي لإنتاج منتج ثانوي لاستعادة الكبريت. من أجل ضمان أن احتراق H2S يمكن أن يوفر طاقة حرارية كافية ، يجب أن يكون تركيز H2S أكبر من 15٪ ~ 20٪ للحفاظ على درجة حرارة معينة ، ولضمان التفاعل السلس. هذا اكتشاف مبكر لطريقة إزالة كبريتيد الهيدروجين. نظرًا لمزايا هذه الطريقة ، فهي تستخدم على نطاق واسع في صناعة الكيماويات البترولية ، والصناعات الكيماوية للفحم ، ومعالجة الغاز الطبيعي وغيرها من المجالات . ومع ذلك ، فإن هذه الطريقة بها بعض العيوب التي لا تناسب الغاز المختلط مع تركيز منخفض من H2S. إزالة الكبريت من أكسيد الحديد. طريقة إزالة الكبريت من أكسيد الحديد هي نشاط أكسيد الحديد للإزالة الفعالة لغاز H2S ، وظروف التشغيل المطلوبة للعمل بصرامة ، في الظروف القلوية ، وتحتاج إلى الوصول إلى الرقم الهيدروجيني عن طريق إضافة رماد الصودا لتحقيق هذا الغرض. لسهولة تشغيلها واستهلاك منخفض للطاقة ، فهي تستخدم على نطاق واسع في إزالة غاز H2S من معالجة الغاز الطبيعي وغاز المدينة. العيب هو أن عامل إزالة الكبريت سيقلل من النشاط الذي يجب استبداله بانتظام ، ويغطي مساحة أكبر ، وبالتالي فإن الكفاءة الاقتصادية الكلية غير اقتصادية.

- **طريقة الأكسدة الرطبة:** في الوقت الحاضر ، تتضمن طريقة الأكسدة بشكل أساسي الطرق التالية:
1- امتصاص تعليق أكسيد الحديديك.
2- طريقة أكسدة امتصاص المحفز العضوي.
3- طريقة الزرنيخ القلوي. امتصاص معلق أكسيد الحديديك. عملية امتصاص H2S في معلق أكسيد الحديد ، والأساس هو كربونات الصوديوم أو الأمونيا التي يمكن أن تتفاعل مع H2S ، أي أكسيد الحديديك المائي. تتفاعل مع H2S باستخدام الأكسجين كمؤكسد ، تفاعل كبريتيد الحديد والأكسجين وأكسيد الحديد والكبريت. يمتاز امتصاص معلق أكسيد الحديديك بكفاءة أعلى في إزالة H2S ، تصل إلى 85٪ ~ 99٪. بالمقارنة مع طريقة الأكسدة الجافة ، تقل مساحة بناء الجهاز بشكل كبير. ومن عيوبها هو أن المحلول هو حمض والذي سوف يسبب بعض التآكل للمعدات. من أجل ضمان سلامة المعدات ، يجب اختيار المعدات ذات الجودة العالية للمواد.. لضمان نجاح هذه الطريقة لابد من تقليل طريقة الأكسدة التحفيزية مع اختيار المركبات الفينولية ، وإضافة بعض الماء لتحضير محلول مائي من الأملاح ، أو يمكن اختيار المحلول القلوي مع ناقل الأكسجين .

عملية المحفز العضوي لها المزايا التالية:

1- لا تلوث للنفايات السائلة.
2- محلول ماص غير سام.
3- كبريت عالي الجودة.
4- كفاءة تنقية أعلى.

طريقة الزرنيخ القلوي: يُطلق على طريقة الزرنيخ القلوي أيضًا اسم Thylox ، الذي يحتوي على الزرنيخ في محلول قلوي يمكنه إزالة خليط غاز كبريتيد الهيدروجين بشكل فعال ، يمكن استخدام طريقة الأكسدة الرطبة لإزالة الكبريت من الغاز الضار لمختلف الغازات الخام لمعالجة البترول. تستخدم طريقة الزرنيخ القلوي على نطاق واسع ، لكنها مادة شديدة السمية يمكن أن تسبب تلوثًا خطيرًا للبيئة. مع تحسين متطلبات معايير الانبعاث ، أصبحت الطريقة بعيدة عن الإنتاج الصناعي ، وتم استبدالها ببعض الطرق الأخرى. كطريقة الامتصاص في إزالة كبريتيد الهيدروجين ، فإنه يشمل بشكل أساسي طريقة الامتصاص الكيميائي وطريقة الامتصاص الفيزيائي. طريقة الامتصاص الكيميائي. طريقة يتم التحكم في قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول التفاعل في 9 ~ 11 بين محلول الحمض الضعيف ومحلول الملح القلوي ، ولا يحتاج المحلول القلوي إلى أن يكون قويًا جدًا. يتضمن النوعين التاليين:
1- طريقة امتصاص الإيثانول أمين.
2- طريقة امتصاص كربونات الصوديوم. امتصاص الأمونيا.

- طريقة امتصاص الإيثانول امين : تعتمد على مبدأ استخدام امتصاص الإيثانول امين في ظل امتصاص درجات حرارة منخفضة ودرجة حرارة عالية لغاز H2S في الغاز الخام فضة . يشتمل استخدام على اثنين من إيثانول أمين. تتميز طريقة الإيثانول امين بمزايا تفاعل المحلول القوي ، والسعر المنخفض ، التفاعلات الكيميائية المستقرة ، والاسترداد السهل. العيب هو أن المحلول لديه خسارة كبيرة ويتطلب ضغط بخار أعلى.

طريقة امتصاص الأمونيا: طريقة امتصاص الأمونيا باستخدام عبارة عن محلول قلوي ، يتميز بمزايا إزالة الكبريت منخفضة التكلفة والمعدات البسيطة ، والتي تستخدم على نطاق واسع في مصنع فحم الكوك ومصنع الأمونيا ، من ناحية أخرى ، سوف تخضع لبعض القيود.

طريقة الامتصاص الفيزيائي.: في عملية إزالة غاز H2S بطريقة الامتصاص الفيزيائي ، يتم اختيار المذيب العضوي كمذيب امتصاص. بالمقارنة مع طريقة الامتصاص الكيميائي ، يجب تقليل حالة التفاعل. ومن عيوب الطريقة هو أن تركيز غاز H2S أعلى ، ويكون تأثير الامتصاص أفضل عندما يكون التركيز مرتفعًا.
ومن طرق الامتصاص الفيزيائي الشائعة هي:
1-بطريقة الفورمالديهايد الباردة.
2- كربونات البروبيلين.
3- طريقة الامتزاز. في الوقت الحاضر ، تشمل الطرق الرئيسية ما يلي:

- امتصاص الكربون النشط.

- طريقة الامتزاز .

- **طريقة امتصاص الكربون المنشط.**

تعتمد طريقة امتصاص الكربون المنشط على إزالة الكبريت مع الكربون المنشط الصلب ، يمكن لعامل إزالة الكبريت في درجة حرارة الغرفة تسريع معدل أكسدة H2S ، بحيث يتم إنتاج الكربون المنشط بأكسدة الكبريت بالامتزاز. الطريقة لها المزايا التالية:

1-درجة حرارة التشغيل منخفضة. والعملية بسيطة.

2-تأثير الإزالة جيد. وتكلفة الإنتاج منخفضة.

3- يمكن إزالة غاز H2S بتركيز منخفض ، فهي تستخدم على نطاق واسع في معالجة البترول والصناعات الخفيفة.

- **إزالة كبريتيد الهيدروجين باستخدام عملية spoge الحديد.**

يتكون الإسفنج الحديدي من نشارة الخشب أو رقائق الخشب المشبعة بأكسيد الحديد المائي. عندما يتم استخدام الإسفنج الحديدي لتنقية الغازات وتعرضه لـ H2S ، فإنه ينتج كبريتيدات الحديد ومركبتيدات الحديد. ستؤدي إزالة H2S إلى تكوين كبريتيدات الحديد وفق التفاعل :

$$Fe_2O_3 + H_2O + 6H_2S \rightarrow 2Fe_2S_3 + 8H_2O_2$$

عندما يتم بعد ذلك إزالة إسفنجة الحديد المستهلك (كبريتيد الحديد) من نظام التنقية وتعريضها للهواء ، يمكن إعادة تأكسدها إلى أكسيد الحديد والكبريت العنصري ، عن طريق التفاعل الطارد للحرارة التالي:

$$Fe_2S_3 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6S_2$$

هذا التفاعل الأخير طارد للحرارة: مع الحرارة المتراكمة بشكل تلقائي ويمكن أن يحدث الاحتراق

- **طريقة استخدام نفتالينيد الصوديوم:**

ابتكر يانغ وزملاؤه من كلية المناجم في كولورادو بالولايات المتحدة الأمريكية طريقة لإزالة غاز كبريتيد الهيدروجين ، بناءً على الآلية الديناميكية الحرارية المفضلة للتفاعل لتحلل هذا الغاز ، باستخدام $NaC_{10}H_8$ ، حيث يحول H_2S إلى Na_2S اللامائي البلورات النانوية بينما يتم استهلاك الهيدروجين المتبقي لتكوين 4-1 ديهيدروينافثالين ($C_{10}H_{10}$) كما هو موضح في التفاعل التالي:

$$2Na\,C_{10}H_8 + H_2S \rightarrow Na_2S + C_{10}H_{10} + C_{10}H_{10}$$

- تستخدم طرق التخلص وكسح كبريتيد الهيدروجين H_2S في أكثر من تطبيقات ميدانية مثل عمليات الحفر وعمليات التحلية ؛ ويعتمد نوع الكاسح المطلوب لتطبيق معين على مدى قدرته على العمل بشكل أفضل في تلك الوسيلة.

على الرغم من وجود العديد من النتائج حول كاسحات الكبريتيد ، إلا أن كل واحدة منها لها قيود أو أكثر ، تتراوح من الأسعار الباهظة المنسوبة إلى مشكلات الصحة والسلامة والبيئة (HSE).

المناقشة :

يتم استخدام أكثر من طريقة لإزالة غاز H2S في عمليات الحفر والمعالجة ؛ يعتمد استخدام الطريقة المطلوبة على ما إذا كان يمكن أن تعمل بشكل أفضل في هذه العملية. على الرغم من وجود العديد من التقنيات للتخلص من كبريتيد الهيدروجين ، إلا أن كل واحدة منها لها قيود أو أكثر ، تتراوح من الأسعار الباهظة إلى مشاكل الصحة والسلامة والبيئة لهذه الطرق ، ومن هذه الطرق , طريقة الأكسدة وتشمل بشكل أساسي نوعين من طرق الأكسدة. إنها طريقة الأكسدة الجافة والرطبة. أظهرت النتائج أنه يمكن أكسدة H2S في أكسيد الكبريت بالأكسدة الجافة. (طريقة كلاوس) ، المبدأ هو أن كسور H2S في فرن الاحتراق يتفاعل مع الأكسجين لتكوين S2O ، ثم مع غاز H2S المتبقي لإنتاج منتج ثانوي لاستعادة الكبريت. و. نظرًا لمزايا هذه الطريقة ، فهي تستخدم على نطاق واسع في صناعة الكيماويات البترولية ، والصناعات الكيماوية ، ومعالجة الغاز الطبيعي وغيرها من المجالات ، ومع ذلك ، فإن هذه الطريقة لها بعض العيوب التي لا تناسب الغاز المختلط مع تركيز منخفض من كبريتيد الهيدروجين. طريقة إزالة الكبريت بأكسيد الحديد ، هذه الطريقة لها تأثير كبير على إزالة الكبريت ، ولكن نظرًا لضعف القدرة على التجدد والبطء الحركية الكيميائية لأكسيد الزنك ، فمن السهل التسبب في تقليل أكسيد الزنك إلى الزنك ، وفقًا لعيوب أكسيد الزنك ، تم تطوير نوع جديد من الكبريت المركب المعدني.

وطريقة الأكسدة الرطبة. في الوقت الحاضر ، يتضمن بشكل أساسي تعليق أكسيد الحديديك. وعملية امتصاص H2S في معلق أكسيد الحديد ، والأساس هو كربونات الصوديوم أو الأمونيا التي يمكن أن تتفاعل مع H2S. يمتاز امتصاص معلق أكسيد الحديد بكفاءة أعلى في إزالة H2S ، تصل إلى 85٪ ~ 99٪. مقارنة بطريقة الأكسدة الجافة. هذه الطريقة هي الحاجة لتقليل طريقة الأكسدة الحفزية باختيار مركبات الفينول و تتميز عملية

امتصاص وأكسدة المحفز العضوي بعدم تلوث السوائل ؛ محلول ماص غير سام. كبريتات ثانوية عالية الجودة ؛ كفاءة تنقية أعلى. وايضا طريقة الزرنيخ القلوي. تسمى أيضًا Thylox ، والتي يمكنها إزالة خليط غاز H2S بشكل فعال. تُستخدم طريقة الزرنيخ القلوي على نطاق واسع ، ولكنها مادة شديدة السمية يمكن أن تسبب تلوثًا بيئيًا خطيرًا. أثناء تطبيق متطلبات معايير الانبعاثات ، وطريقة الامتصاص يمكن التى تشمل الأنواع الثلاثة: طريقة امتصاص الإيثانول أمين ؛ طريقة امتصاص كربونات الصوديوم. امتصاص الأمونيا. تتميز طريقة الإيثانول امين بمزايا تفاعل المحلول القوي ، والسعر المنخفض ، والخصائص الكيميائية المستقرة ،. ولكن من عيوبها هو أن المحلول به فقد كبير في المحلول ويتطلب ضغط بخار أعلى, وطريقة امتصاص كربونات الصوديوم. تتميز بمزايا المعدات البسيطة والكفاءة العالية. كمت تتميز بدرجات حرارة تشغيل منخفضة ؛ العملية بسيطة. تأثير الإزالة جيد. تكلفة الإنتاج منخفضة ؛ يمكن إزالة غاز H2S منخفض التركيز. نظرًا لمزاياها ، فهي تستخدم على نطاق واسع في معالجة البترول ايضا هناك طريقة الإسفنج الحديدي والتي عند استخدامها. ستؤدي إزالة H2S إلى تكوين كبريتيد الحديد. عندما يتم إزالة إسفنجة الحديد المستهلك (كبريتيد الحديد) من نظام التنقية وتعريضها للهواء ، يمكن إعادة أكسدة أكسيد الحديد والكبريت العنصري عن طريق تفاعل طارد للحرارة مع الحرارة المتراكمة تلقائيًا ويمكن أن يحدث الاحتراق. وبالتالي يمكن القول ان اختيار الطريقة الافضل للتخلص من الغاز في مكان الدراسة يعتمد على العيد من العوامل مثل درجة الحرارة والضغط التي يجب تحديدها اولا لاقتراح الطريقة الامثل للتخلص من الغاز بعد تقدير نسبة الغاز.

التوصيات :

1- توفير أجهزة الاستشعار للكشف المبكر عن كبريتيد الهيدروجين لإنقاذ حياة العمال من خلال تحذيرهم من تركيزات H2S في مكان العمل وبدء إجراءات الطوارئ والاحتياطات.

2- يجب مراقبة انبعاثات غاز كبريتيد الهيدروجين H2S والانبعاثات الأخرى بصفة دورية ، وتحديد الطريقة الانسب وكذلك تحديد قدرة كل طريقة على التخلص من غاز كبريتيد الهيدروجين ، ومقارنة قدرة كل خيار على تقليل التأثيرات على المجتمع المحيط بالموقع.

3- عند اختيار أي تقنية للتخلص من الغاز لابد من الاخذ في الاعتبار العوامل المحيطة وخصائص النفط.

4- تطبيق الصيانات الدورية و الوقائية مع الاهتمام بعوامل الأمان والسلامة المهنية في مكان الدراسة .

References

Al-Humaidan, A . Y, Nasr-El-Din, H. A., 1999, "Optimization of Hydrogen Sulphide Scavengers Used During Well Stimulation" SPE Paper, Intl. Symp. On Oilfield Chemistry, Texas, Feb. 16-19, , Pp 2.

Amosa, M.; Mohammed I.; Yaro, S., (2010). Sulphide scavengers in oil and gas industry-A review" NAFTA, 61(2): 85-92, (8 pages)..

Amvrosios G. Georgiadis , Nikolaos D. Charisiou and Maria A. Goula . 2020 . Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases. University of Western Macedonia, Greece.

Alan, A ,Read , P. A.,Wilson, R. D. 1999 . "Evaluation and Field Application of New Hydrogen Sulphide Scavenger", 10th Int'l Oilfield Chemical Symp., Norway , March 1-3, Pp1-4.

Alvin, S , .1974. "H2S Need Not be Deadly, Dangerous, Destructive ," SPE Journal 5202, November , Pp 150.

Carney, L . L , and Jones, B., . 1974, "Practical Solutions to Combat the Detrimental Effects of H2S During Drilling Operations" ,SPE Journal 5198 , Nov .

Carter, D. R., and Adams N. J., 1979 ."Hydrogen Sulphide in the Drilling Industry" SPE Journal Symp. On Deep Drilling and Production, Texas, April 1-3, Pp 125-128.

Li, X , Morrish , R. M., Yang, Y. (July 23, 2015) Thermodynamically Favorable Conversion of Hydrogen Sulde into Valuable Products through Reaction with Sodium Naphthalenide .

Chempluschem . Norman B , and Robert , M ., 1997, "Scavenging of Hydrogen sulphide" , US Patent 5601700, pp 1-4, February.

Wang . X, Jia J, Zhao L, Sun T .2008. Chemisorption of hydrogen sulphi On zinc oxide . modified aluminum-substituted SBA -15.

Xiaoyao Tan, Diyong Wu, Quan Yuan.(1996) .Reaction kinetics of H2S removal by impregnated activated carbon[J] .Chemical Reaction Engineering and Technology, 12 (2) : 129～137.

Sami I. J. AL- Rubaiey , 2010 , Corrosion and Hydrogen Attack of Pipelines in Oil and Gas Fields. University of Technology / Baghdad