

مروری بر تزریق گازهای اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی با هدف ازدیاد برداشت و حفاظت از محیط زیست: مبانی تئوری

سید محمدرضا میرفروغی، شاهین کرد* و جمشید مقدسی

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۶

چکیده

فرآیندهای شیمیایی بازیافت گوگرد از گاز اسیدی دیگر چندان اقتصادی نیستند و افزون بر مشکلات عملیاتی مختلف، مقادیر زیادی کربن دی‌اکسید نیز طی این فرآیندها به هواکره تخلیه می‌گردد. گزینه‌ی جایگزین، فشرده‌سازی و تزریق گاز اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی با هدف ازدیاد برداشت و یا ذخیره‌سازی به‌منظور حفاظت از محیط‌زیست است. در این نوشتار مروری، پس از ارائه تعاریف اولیه در زمینه مطالعاتی گاز اسیدی، به معرفی و مقایسه روش‌های پاک‌سازی جریان گاز ترش تولیدی از گاز اسیدی و بیان برجسته‌ترین دشواری‌های عملیاتی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز ترش پرداخته‌ایم. با تکمیل فرآیند شیرین‌سازی، جریان مشکل‌ساز گاز اسیدی تولید می‌شود، که در ادامه سعی شده است با پرداختن به مبانی تئوری، دامنه کاربرد، هزینه و چالش‌های عملیاتی-اقتصادی روش‌های مختلف بازیافت گوگرد؛ چرایی و اهمیت پرداختن به مبحث تزریق گاز اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی به لحاظ فنی و اقتصادی تبیین گردد. اصول فرآیند تزریق گاز اسیدی به سازندهای زمین‌شناسی، معیارهای انتخاب یک سازند مناسب جهت تزریق و سازوکارهای ذخیره‌سازی گاز اسیدی نیز به تفصیل ارائه و بحث گردیده‌اند.

کلمات کلیدی: تزریق گاز اسیدی؛ ساز و کارهای ذخیره‌سازی/بدام‌افتادگی؛ شیرین‌سازی گاز ترش؛ بازیافت گوگرد؛ چالش‌های عملیاتی-اقتصادی

مقدمه

گفته می‌شود [۱]. این حد در آبرتا ۱۶ قدم [۲]، در تگزاس، طبق نظر کمیته راه‌آهن تگزاس^۱، مسئول قانون‌گذاری حوزه نفت و گاز، ۱۰۰ قدم و طبق نظر کمیته کیفیت محیط تگزاس^۲، مسئول تنظیم قوانین آلاینده‌گی هوا در حوزه نفت و گاز، ۲۴ قدم

به گاز طبیعی که حاوی هیدروژن سولفید (H_2S) بالاتر از حد تعیین شده، معمولاً ۴ قسمت در میلیون (قدم) حجمی در دما و فشار محیط باشد، گاز ترش

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: sh.kord@put.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4231.2915)

1. Railroad Commission of Texas
2. Texas Commission on Environmental Quality

یکی از چالش‌های تولید از مخازن ترش افزایش غلظت هیدروژن سولفید در جریان تولیدی با گذر زمان یا افزایش تولید است. اگر مبنای طراحی اولیه تجهیزات برای چاه‌های ترش با مقادیر کم هیدروژن سولفید، وضعیت اولیه چاه از نظر غلظت هیدروژن سولفید باشد، باعث مشکلات عملیاتی در آینده و حتی ترک زودهنگام چاه خواهد شد. چرایی این افزایش غلظت در مخازن تحت سیلاب‌زنی، فعالیت باکتری‌های کاهنده سولفات^۱ و در مخازن فاقد پیشران آب، آزاد شدن هیدروژن سولفید از آب ذاتی مخزن به مرور زمان با کاهش فشار مخزن به‌خصوص به کمتر از نصف فشار اولیه‌اش می‌باشد [۱۰].

به‌منظور کمینه‌سازی میزان خوردگی تجهیزات به‌خاطر تماس با هیدروژن سولفید، سازمان بین‌المللی استاندارد به همراه انجمن بین‌المللی مهندسی خوردگی اقدام به تنظیم و انتشار استاندارد با عنوان NACE MR0175/ISO 15156 جهت انتخاب جنس تجهیزات نموده‌اند که باید در کلیه عملیات گاز ترش یا اسیدی به‌عنوان یک الزام کمینه رعایت گردد [۱۱]. عملیات گاز ترش در استاندارد CSA Z662 انجمن استاندارد کانادا به عملیاتی گفته می‌شود که در آن فشار هیدروژن سولفید از ۳۵ kPa / ۰/ بیشتر باشد [۱۲]. مؤسسه نفت آمریکا در زمینه حفاری ایمن چاه در مخازن ترش [۱۳] و انجام عملیات فرآوری نفت و گاز حاوی هیدروژن سولفید [۱۴]، شیوه‌نامه‌های پیشنهادی منتشر کرده است.

گاز هیدروژن سولفید بطور طبیعی در گازهای آتشفشانی، چشمه‌های آب گرم، منابع آب زیرزمینی و مخازن نفت و گاز وجود دارد [۱۵]. منشأ هیدروژن سولفید در مخازن ترش می‌تواند ژئوشیمیایی یا حاصل فعالیت باکتری‌ها باشد. یک سازوکار محتمل برای تولید بخش بزرگی از هیدروژن سولفید، کاهش

1. Sulfate Reducing Bacteria (SRB)

است [۳]. به گزارش آژانس بین‌المللی انرژی حدود ۴۳٪ از کل ذخایر گاز جهان به استثنای آمریکای شمالی، ۶۰٪ از ذخایر گازی خاورمیانه و ۳۴٪ از ذخایر گازی روسیه ترش هستند [۴]. به هر مخلوط گازی از هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید که معمولاً حاوی مقادیر کمی گازهای هیدروکربنی و بخار آب نیز می‌باشد «گاز اسیدی» گفته می‌شود. چرایی این نام‌گذاری، تولید اسیدهای ضعیف هنگام حل شدن این گازها در آب است [۵].

در شرایط محیط، هیدروژن سولفید گازی بی‌بو، بی‌رنگ، اشتعال‌پذیر و بسیار سمی است. در غلظت کمتر از ۳۰ قدم بویی شبیه به بوی تخم‌مرغ گندیده دارد، لذا به گاز حاوی هیدروژن سولفید گاز ترش گفته می‌شود. بین ۳۰ تا ۱۰۰ قدم بوی شیرین تندی داشته و در ۱۰۰ قدم حس بویایی را از کار می‌اندازد [۶]. غلظت زیر ۱۰ قدم از هیدروژن سولفید باعث خارش در سیستم تنفسی و چشم‌ها می‌گردد. در ۵۰۰ قدم با چند دقیقه تنفس کشنده است و غلظت بالاتر از ۱۰۰۰ قدم منجر به مرگ فوری می‌شود. هیدروژن سولفید هنگام انتشار نزدیک زمین تجمع می‌کند. بیشینه غلظت هیدروژن سولفید در محیط‌های باز قبل از به صدا درآمدن آژیر و تخلیه محوطه ۱۰ قدم است [۷]. این گاز با آهن، مس و بسیاری از پلاستیک‌ها واکنش می‌دهد و در حضور آب باعث خوردگی زیادی می‌گردد. با انتشار در هواکره، توسط اکسیژن و رادیکال‌های هیدروکسید، اکسید شده و به گوگرد دی‌اکسید (SO₂) تبدیل می‌شود. حاصل واکنش گوگرد دی‌اکسید و بخار آب تشکیل سولفوریک اسید و بارش باران‌های اسیدی است. ممکن است گوگرد دی‌اکسید به ترکیبات سولفات‌های تبدیل شود که نهایتاً جذب گیاهان و خاک شده یا توسط بارش از هواکره دفع گردند [۸]. کربن دی‌اکسید نیز در حضور آب، اسیدی ضعیف و خورنده ایجاد می‌کند و از گازهای گلخانه‌ای و عوامل کلان‌تغییر آب و هوا و گرم شدن کره زمین به‌شمار می‌رود [۹].

شیرین‌سازی با حلال‌های غیراحیاپذیر (مواد جاذب)^۱ [۹] و شیرین‌سازی با غشاء [۲۱] وجود دارند. بیشتر حلال‌های احیاپذیر از نوع شیمیایی و از انواع آلکانول‌آمین‌ها هستند. آمین‌ها بازهای آلی ضعیف هستند که با گاز اسیدی واکنش داده و تشکیل نمک‌های ناپایدار در دماهای نه چندان بالا می‌دهند. در دماهای بالا و فشار پایین با عکس شدن جهت واکنش‌ها، حلال احیا شده و جریان گاز اسیدی ایجاد می‌شود. کربنات پتاسیم نیز در این دسته جای می‌گیرد و برای جداسازی مقادیر بالای کربن دی‌اکسید از آن استفاده می‌شود. حلال‌های احیاپذیر فیزیکی با ظرفیت جذب بالا به‌خاطر عدم توانایی در هم‌خوانی با مشخصات سختگیرانه گاز خروجی، بیشتر در جداسازی مقادیر بالای گاز اسیدی یا زمانی که مقدار هیدروژن سولفید خیلی پایین باشد و چه‌بسا به همراه پاک‌سازی نهایی توسط یک حلال شیمیایی به‌کار می‌روند [۹]. در غلظت هیدروژن سولفید کمتر از ۲۰۰ قدم و گوگرد ورودی کمتر از ۱۰۰ kg/day، فرآیند اقتصادی‌تر استفاده از مواد جاذب است که با هیدروژن سولفید واکنش داده و مصرف می‌شوند. مؤسسه پیشرو در زمینه شناسایی این ترکیبات مؤسسه فناوری گاز^۵ است که گزارش کاملی از یافته‌های آزمایشگاهی‌شان منتشر گردیده است [۲۲]. فرآیندهای شیرین‌سازی گاز به کمک غشاء با گذردهی بالای گاز اسیدی نیز وجود دارند که در مناطق با کمبود فضا یا فشار خوراک بالای ۳۵۵۰ kPa یا مقدار کربن دی‌اکسید بالای ۱۰٪ کاربرد دارند. این روش‌ها برای فشار جزئی بالای ۱۳۸ kPa از هیدروژن سولفید کاربردی نیستند [۲۱]. جدول ۱ ویژگی‌های اصلی فرآیندهای مختلف شیرین‌سازی گاز را به صورت مقایسه‌ای نشان می‌دهد. شرح کامل این فرآیندها در مراجع [۱، ۲۱، ۲۴، ۲۷، ۲۸ و ۲۹] آورده شده است.

سولفات‌ها توسط متان یا دیگر هیدروکربن‌ها در دما و فشار سنگ مخزن است [۱۶]. واکنش‌های بعدی بین سنگ سولفات، هیدروژن سولفید، و هیدروکربن‌ها ممکن است منجر به تشکیل گوگرد عنصری گردد [۱۷]. باکتری‌های کاهنده سولفات نیز می‌توانند در محیط‌های آبی دارای اکسیژن پایین با کاهش سولفات‌ها آنها را به هیدروژن سولفید تبدیل کنند [۱۸]. برای مثال طی عملیات تزریق آب، در صورت رسیدن مواد غذایی به این باکتری‌ها و تولید هیدروژن سولفید، سیالات تولیدی ترش خواهند شد. حین ازدیاد برداشت حرارتی نیز گاز اسیدی بر اثر تجزیه شیمیایی حرارتی در حضور آب^۱ و یا عدم حضور آب^۲ و کاهش شیمیایی حرارتی سولفات^۳ آزاد می‌گردد [۱۹]. بخش بزرگی از گاز اسیدی انتشار یافته در هواکره ناشی از فعالیت نیروگاه‌های برق، کارخانجات آهن و فولاد، و پالایشگاه‌های نفت است. صنایع دیگری نیز در این انتشار نقش دارند که می‌توان به صنایع غذایی، دباغی، کاغذ، نساجی، ذغال سنگ، سیمان، آمونیاک، هیدروژن، اتیلن، کربن‌دی‌سولفید، قیر، آسفالت و تصفیه‌خانه‌های پساب اشاره کرد [۲۰].

تا به اینجا تعاریف و چالش‌های مربوط به گاز اسیدی و توسعه میادین هیدروکربنی ترش ارائه گردید. در ادامه سعی خواهد شد با نگاهی جامع، فرآیندهای شیرین‌سازی گاز ترش، بازیافت گوگرد و چالش‌های موجود معرفی گردند تا اهمیت موضوع تزریق گازهای اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی تبیین گردد. اصول فرآیند تزریق، ملاحظات انتخاب مخزن مناسب جهت تزریق گاز اسیدی و سازوکارهای ذخیره‌سازی گاز اسیدی در سازندهای زیرزمین نیز ارائه خواهد گردید.

روش‌های پاک‌سازی و دفع گازهای اسیدی

به زودن هیدروژن سولفید از گاز ترش، فرآوری یا شیرین‌سازی گاز ترش گفته می‌شود. سه دسته کلان شیرین‌سازی با حلال‌های احیاپذیر،

1. Aquathermolysis

2. Thermolysis

3. Thermochemical Sulfate Reduction (TSR)

4. Scavenger

5. Gas Technology Institute (GTI)

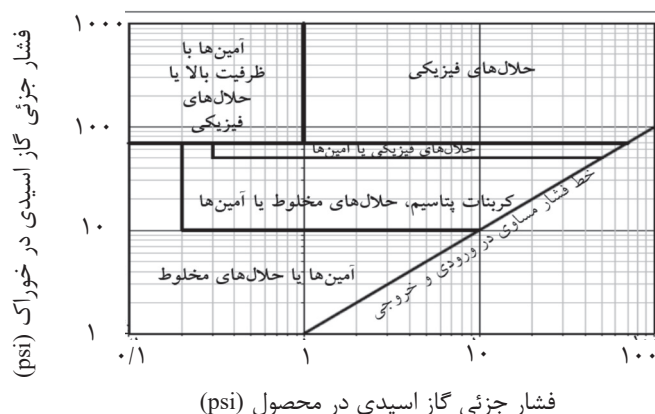
جدول ۱ مشخصات کلی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز ترش به‌صورت مقایسه‌ای.

نام فرآیند و فناوری		مشخصه	
عشاء‌ها	غشاء‌ها	مواد جاذب	جاذب‌های فیزیکی
Avir, Air Products, Cynara, duPont, Grace, International Permeation, Monsanto, Separex, Z-top, Medal	Chemsweet, Sulfa-Check, Sulfa-Scrub, SulfaTreat, PuraSpec	Zeochem, UOP, Linde, Davison, EFCO, Oxorbon سدیم	Amisol, Sulfinol, Ucarsol, Flexsorb, Optisol
نمونه، پیوسته	جذب شیمیایی، پیوسته (آرایش تقدم/تاخر ظروف جذب)، غیر احيائيدير يا احيائيدير تا دفعات محدود	غیرال‌های مولکولی، پیوسته احيائيدير/ کربن فعال عامل دار شده، غیر احيائيدير	جذب فیزیکی - شیمیایی، پیوسته، احيائيدير
تا ۹۰٪ حجمی به ۱٪ حجمی	کمتر از ۱٪ حجمی به ۵ تا ۳۰۰ قدم حجمی	۰/۱ تا ۲٪ حجمی به ۵۰ قدم حجمی (غیرال مولکولی) کمتر از ۱ قدم حجمی (کربن فعال)	جذب شیمیایی، پیوسته، احيائيدير
کمتر از ۶۰	دمای محیط	جذب: ۳۰ تا ۶۰؛ احياء: از ۳۱۵ تا ۳۵۰	۱۱۰ تا ۱۲۰
۱۰۰۰۰ تا ۲۷۰۰	۲۷۵ تا ۹۷۵	جذب: ۱۴۰۰ تا ۶۹۰۰	جذب: ۶۹؛ احياء کننده: ۱۱۵ تا ۱۷۰
خیلی پایین تا بیش از ۱۰	پایین	پایین تا ۳	پایین تا بیش از ۱۰
زیر اشباع تا عاری از آب	در محلول آبی	متغیر برای غیرال مولکولی	متغیر بسته به چگونی احياء
بدون آب	اشباع یا آب	بدون آب	بدون آب
احتمال عبور گاز طبیعی از عشاء، عدم تحمل غلظت بالای هیدروژن سولفید، انتخاب درست سیستم مناسب پیش فرآیندی	تشکیل هیدرات، عمر کوتاه بستر یا میماتانت(اسفنج آهنی)؛ آمونیاک در گاز نهایی، تشکیل مونو سولفید نیتروژن، خوردگی (Sulfächeck)؛ کف کردن (Chemsweet).	تشکیل سولفید کربنیل و ورود ذرات جامد ریز به جریان خروجی (غیرال مولکولی)	خوردگی، سایش، ناپایداری برج، کف کردن
		انتخاب حلال مناسب و اقتصادی، حلالیت بالای هیدروکربن‌های سنگین در حلال	خوردگی، تخریب محلول، کف کردن، سوختن لوله کمک گرمکن، هدررفت آمین
			شدت جریان نوعی گاز MMSCMD
			مقدار آب در
			گاز اسیدی
			گاز خروجی
			شرایط نوعی عملیاتی
			دما (C°)
			فشار (kPa)

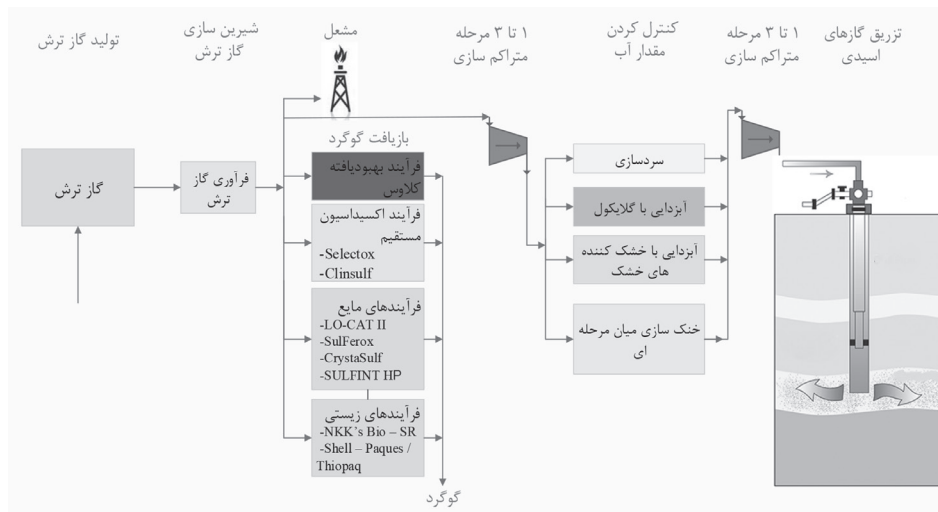
رهنمودهای ارائه شده، انتخاب نهایی و بهینه‌سازی با کمک گرفتن از مشاورین این حوزه [۲۷] و به کمک شبیه‌سازهای رایانه‌ای صورت می‌گیرد که در بخش روش‌های بازیافت گوگرد مهمترین این شبیه‌سازها معرفی خواهند گردید.

در پی عملیات شیرین‌سازی گاز ترش، جریان گاز اسیدی ایجاد می‌شود که روش‌های مختلفی برای دفع یا تبدیل آن بسته به شدت جریان و مقدار هیدروژن سولفید وجود دارد [۳۰]. شکل ۲ رایج‌ترین گزینه‌ها جهت پاک‌سازی و دفع گاز اسیدی را نشان می‌دهد. با افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی امروزه در بیشتر مناطق سوزاندن هیدروژن سولفید با مشعل یا کوره بجز در حد چند کیلوگرم گوگرد در روز ممنوع شده است. بنابراین، هیدروژن سولفید به‌دست‌آمده یا باید مورد فرآوری بیشتر قرار گیرد یا به ژرفاهای زمین تزریق گردد [۲] و [۳۱]. روش‌های فرآوری بیشتر یا بازیافت گوگرد یعنی تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد را می‌توان به چهار دسته اصلی فرآیندهای کلاوس اصلاح شده، فرآیندهای اکسیداسیون مستقیم، فرآیندهای مایع و فرآیندهای زیستی تقسیم کرد [۲، ۳۰، ۳۱ و ۳۲]. جدول ۲ مشخصات کلی برجسته‌ترین فرآیندهای بازیافت گوگرد را نشان می‌دهد. شرح کامل این فرآیندها در مراجع [۲۱، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱ و ۳۲] آورده شده است.

ترکیبات گوگردی دیگری نیز شامل مرکپتان‌ها (با فرمول عمومی RSH)، کربن دی‌سولفید (CS_2)، و سولفید کربونیل (COS) در غلظت‌های پایین در گاز ترش وجود دارند که تا حد زیادی در فرآیند شیرین‌سازی جدا می‌شوند [۲۳]. معیارهای انتخاب اولیه روش مناسب شیرین‌سازی برای کاربردهای مختلف شامل دما و فشار خوراک، غلظت و نوع ناخالصی‌ها، مشخصات گاز خروجی، ظرفیت مورد نیاز، محل و هزینه می‌باشند [۲۲۱]. شکل ۱ بر مبنای فشار جزئی گاز اسیدی در جریان ورودی و خروجی، نمودار انتخاب فرآیند شیرین‌سازی را در حالتی نشان می‌دهد که می‌بایست هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید از گاز ترش جدا گردند. نمودارهای دیگر بر همین مبنای زدودن تنها هیدروژن سولفید، تنها کربن دی‌اکسید، و زدودن انتخابی هیدروژن سولفید در مرجع ۱ آورده شده‌اند. در برخی منابع نمودار انتخاب اولیه فرآیند شیرین‌سازی صرفاً بر اساس غلظت گاز اسیدی در ورودی و خروجی و بدون در نظر گرفتن پارامتر مهم فشار گاز ورودی و مقدار فشار جزئی گاز اسیدی در خروجی ارائه گردیده است [۲۴ و ۲۵]. روش‌هایی بر پایه هوش مصنوعی نیز پیشنهاد شده‌اند که قابلیت در نظر گرفتن هم‌زمان پارامترهای بیشتری را دارند [۲۶]. با کنار گذاشتن گزینه‌های غیراقتصادی، لحاظ کردن یکپارچگی با واحدهای بالادست و پایین‌دست و انتخاب اولیه به کمک



شکل ۱ نمودار انتخاب فرآیند شیرین‌سازی گاز ترش برای جداسازی هم‌زمان کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید [۱].



شکل ۲ گزینه های موجود جهت حل مشکل گازهای اسیدی.

فرآوری گاز خروجی واحد کلاوس حاوی هیدروژن سولفید، گوگرد دی اکسید، سولفید کربنیل، کربن دی سولفید و بخار گوگرد، پاک سازی گاز پسماند^۲ نام دارد [۲۹ و ۳۰]. سه مسیر برای این فرآیند متصور است. مسیر اول ادامه واکنش کلاوس در ناحیه دمایی ۱۲۰ تا ۱۵۰ °C و زیر نقطه شبنم است (بازده ۹۹/۵-۹۸٪ در فرآیندهای تجاری مربوطه^۳). مسیر دوم، کاهش تمام ترکیبات گوگردی در جریان گاز خروجی از واحد کلاوس به هیدروژن سولفید، استخراج هیدروژن سولفید و برگرداندن آن به ابتدای کارخانه کلاوس یا اکسید کردن آن جهت تبدیل به گوگرد است (بازده ۹۹/۷+٪ با هزینه بالای عملیاتی و اولیه ۸۰٪ ساخت یک واحد بالادستی کارخانه کلاوس) در فرآیندهای تجاری مربوطه^۴. مسیر سوم، اکسید کردن تمام ترکیبات گوگردی به گوگرد دی اکسید، استخراج گوگرد دی اکسید و بازگرداندن آن به ابتدای کارخانه کلاوس است (بازده ۹۹/۹٪ با هزینه اولیه ۵ میلیون دلار و هزینه جاری ۸۰۰ هزار دلار سالانه در فرآیند ولمن-لرد^۵ [۴۸] و کلینتوکس^۶) [۳۲ و ۳۳]. اکثر واحدهای پاک سازی گاز پسماند در کشور بر اساس مسیر دوم و فرآیند اسکات ساخته شده اند [۴۹].

1. Reactor
2. Tail gas clean-up (TGCU)
3. MCRC, CBA, and Sulfreen
4. SCOT⁺ Super-SCOT, Sulften, and BSR/Selectox
5. Wellman-Lord
6. Clintox

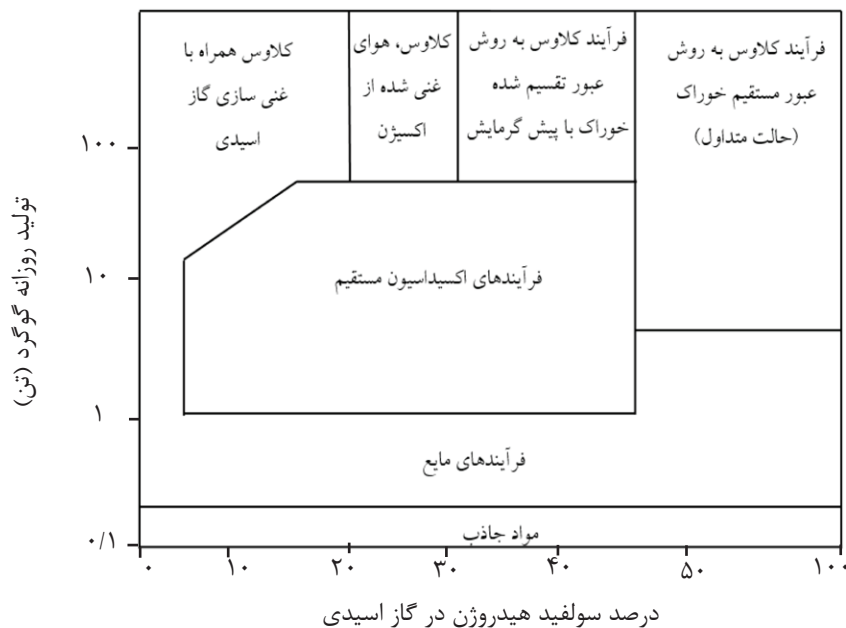
جدول ۲ مشخصات کلی برجسته ترین فرآیندهای بازیافت گوگرد را نشان می دهد. شرح کامل این فرآیندها در مراجع [۲۱، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲ و ۳۳] آورده شده است. چرایی محدود کردن فرآیندها به درصدی خاص در جدول ۲، بیشتر ملاحظات هزینه فرآیند است. بیشتر کارخانه های بازیافت گوگرد از یکی از سه شکل فرآیند کلاوس اصلاح شده؛ یعنی عبور مستقیم خوراک (غلظت هیدروژن سولفید بالای ۴۰٪)، عبور تقسیم شده خوراک (غلظت هیدروژن سولفید بین ۱۵٪ تا ۵۰٪) یا اکسیداسیون مستقیم (تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد دی اکسید در یک واکنش گاه^۱ کاتالیستی به جای کوره) استفاده می کنند [۲۹ و ۳۳]. غنی سازی گاز اسیدی با یک حلال گزینشی با هدف افزایش غلظت هیدروژن سولفید در گاز اسیدی تا کمینه پنج برابر را می توان قبل از ورود گاز اسیدی به کارخانه بازیافت گوگرد انجام داد (شکل ۳) و غنی سازی با اکسیژن (جدول ۲، شکل ۳) به صورت ترکیبی با هر سه مورد قابل انجام است [۳۳]. پیش گرمایش گاز اسیدی یا هوا قبل از ورود به کوره معمولاً در غلظت هیدروژن سولفید کمتر از ۵۰٪ به خاطر ناپایداری شدن شعله مورد نیاز خواهد بود (شکل ۳). روش بازیافت گوگرد به کار رفته در تمام پالایشگاه های گاز کشور، بر پایه فرآیند کلاوس می باشد [۳۴ و ۳۵].

جدول ۲ مشخصات کلی فرآیندهای بازیافت گوگرد..

مطالعه بیشتر	برجسته‌ترین دشواری‌ها و فرآیند عملیاتی	هزینه	شرایط عملیاتی (دمای فشار (kPa))	بازده بازیافت گوگرد	محصول	کاربرد
[۳۶]	خوردگی، تشکیل نمک‌های آمونیاک روی لوله‌های مبدل‌های حرارتی، گرفتگی تجهیزات بخاطر رسوب گوگرد، کاهش بازده یا وجود ناخالصی‌ها در ورودی، غیرفعال شدن کاتالیست بخاطر وجود آروماتیک‌ها در خوراک، غیرفعال شدن کاتالیست‌ها به‌خاطر تشکیل برخی سولفات‌ها در فرآیند	هزینه اولیه: ۱۰ میلیون دلار آمریکا برای ظرفیت ۱۰۰ تن گوگرد روزانه و ۹۵٪ بازده هزینه جاری. پائین با احتساب بخار تولیدی	دما در کوره: ۹۲۵ تا ۱۲۰۰ و با حضور آمونیاک تا ۱۳۵۰، دما در مبدل کاتالیستی اول: ۳۲۰ در مبدل دوم: ۲۶۰ و در مبدل سوم: ۲۲۰ فشار نوعی گاز ورودی: ۱۵۸، افت فشار گاز: ۴۹، فشار هوای ورودی کوره معادل فشار گاز ورودی است.	بازده بازیافت گوگرد	گوگرد زرد روشن با ۹۹٫۹٪ خلوص - گاز خروجی یا به واحد پاکسازی گاز پسماند می‌رود یا در کوره هیدروژن سولفید به گوگرد دی اکسید اکسید می‌شود.	کلاوس اصلاح شده
وسایت شرکت Linde و ۳۷] و ۳۸] بروشورها و	۱- افزایش ظرفیت تا ۳۰٪ با افزایش اکسیژن تا ۲۸٪ (دستگاه تزریق اکسیژن و سیستم کنترل دوز اکسیژن نیاز است) - سطح ۲: افزایش ظرفیت تا ۷۵٪ با افزایش اکسیژن تا ۴۵٪ (تعویض مشعل کوره لازم است) - سطح ۳: افزایش ظرفیت تا ۱۵۰٪ با افزایش اکسیژن تا ۱۰۰٪ (الزام تغییرات اساسی در واحد، افزایش یک مرحله احتراق دیگ بخار تبدیل گرمای هدررفت و ...)	۱- افزایش ظرفیت واحد فعلی: سطح ۱: زیر ۲۰۰ هزار دلار، سطح ۲: بین ۲۰۰ هزار تا ۵۰۰ هزار دلار بسته به اندازه کارخانه هزینه سازی از اکسیژن برای ۱۰ تا ۴۰٪ افزایش ظرفیت، ۱۰ تا ۴۰٪ هزینه جاری ردیف ۱ است، هزینه اولیه واحد جدید تا ۳۵٪ کمتر از ردیف ۱	دما در کوره: بالاتر از ردیف ۱ تا بیشینه ۱۶۵۰	فرآیندی و میزان افزایش غلظت اکسیژن که خود وابسته به ترکیب گاز اسیدی است.	گوگرد زرد روشن با خلوص بالا - گاز خروجی یا به واحد پاکسازی گاز پسماند می‌رود یا در کوره هیدروژن سولفید به گوگرد دی اکسید اکسید می‌شود.	کلاوس، غنی شده با اکسیژن
[۳۹] و [۴۰]	غیر فعال شدن کاتالیست‌ها به‌خاطر ناخالصی‌ها مخصوصاً آروماتیک‌ها و ارفین‌ها - پائین کمتر از ردیف ۱	هزینه اولیه بسته به ترکیب خوراک بین ۷۱۵ تا ۱۰۱۵ میلیون دلار برای ظرفیت ۱۰۰ تن گوگرد در روز	دما در واکنش گاه تبدیل کاتالیستی بسته به فرآیند بین ۱۷۷ تا ۳۷۱ - بازده بیشینه با کمینه دو واکنش گاه حاصل می‌شود. دمای واکنش گاه جذب: ۱۲۵ تا ۱۳۰ و دمای واکنش گاه در حال احیا: ۳۰۰ تا ۳۳۰ - فشار حدود فشار محیط	ترکیب خوراک ورودی و شرایط عملیاتی	گوگرد مایع با کیفیت بالا	اکسیداسیون مستقیم

ادامه جدول ۲ مشخصات کلی فرآیندهای بازیافت گوگرد

مطالعه بیشتر	برجسته‌ترین دشواری‌ها و فرآیندهای عملیاتی	هزینه	شرایط عملیاتی دما (°C) و فشار (kPa)	بازده بازیافت گوگرد	محصول	کاربرد	فرآیندهای زیستی	
[۴۵-۴۱]	گرفتگی به‌خاطر گوگرد و حضور فازهای متنوع در فرآیند تولید گوگرد با رنگ مغایر و کیفیت نه چندان مطلوب-افزایش هزینه عملیاتی با وجود برخی آلاینده‌ها از قبیل گوگرد دی‌اکسید، آمونیاک، سیانید هیدروژن-لرزم عاری بودن خوراک از هیدروکربن‌های مانع-پایبندی کمتر از فرآیندهایی که فقط فاز مانع و گاز دارند-تشدید مشکلات عملیاتی با افزایش فشار و افزایش فشار جزئی کربن دی‌اکسید-سه مرحله مشترک این فرآیندها: جذب هیدروژن سولفید در یک محلول آبی قلیایی، واکنش هیدروژن سولفید جذب شده با یک کمپلکس فلزی و تشکیل گوگرد، و نهایتاً اکسیداسیون مجدد کمپلکس فلزی با دمیجان هوا.	هزینه اولیه وابسته به: اندازه کارخانه (شدت جریان چرخشی و کل موجودی محلول)، پیچیدگی کل فرآیند (تعداد تجهیزات مورد نیاز)، میزان خورنده بودن مواد مورد استفاده، و فشار فرآیند، به‌طور تقریبی بین ۲۰ تا ۵۰٪ کمتر از هزینه اولیه آمین-کلروس، هزینه عملیاتی، هزینه تامین مواد شیمیایی مورد نیاز بین ۲۵۰ تا ۵۲۰ دلار به ازای هر تن گوگرد تولیدی است که این رقم ۱۰ تا ۳۶٪ کل هزینه عملیاتی را شامل می‌شود.	دما از ۴ تا ۶۰-Sulferox، فشار از محیطی تا ۲۹۰۰، دما از ۴۳ تا ۶۰، دمای خوراک ورودی از ۲۴ تا ۵۴ می‌تواند باشد.CythaSulf، فشار از محیطی تا ۱۳۹۰۰، دما از ۴۹ تا ۸۲ HP Sulfint، طراحی شده برای گازهای فشار بالا، فشار جذب ۸۰۰۰ تا	تا ۹۹/۹۹٪	گوگرد- به‌صورت دوغاب مانع یا کیک صافی	مقدار گوگرد- تولیدی بین ۰/۲ تا ۲۵ تن در روز-مقدار هیدروژن سولفید کمتر از ۱۰٪ در جریان ورودی	مناطق حساس بالمحافظ زیست محیطی- زهدون گوگرد تا ۲۵ الی ۵۰ تن روزانه بسته به فرآیند	فرآیندهای زیستی
[۴۷ و ۴۶]	ایمنی بالاتر نسبت به روش‌های دیگر-استفاده از میکروگانیزم‌ها به‌عنوان کاتالیزور-عدم گرفتگی لوله‌ها و تجهیزات- گاز ترش در یک برج جذب در تماس با یک محلول قلیایی قرار گرفته، هیدروژن سولفید جذب شده و محلول حاوی هیدروژن سولفید پس از عبور از یک فلاش تانک فشار پایین جهت خروج گازهای حل شده، به یک واکنش‌گاه زیستی وارد می‌شود. در واکنش‌گاه با افزودن هوا باکتری‌ها نقش کاتالیزور واکنش زیستی تشکیل گوگرد را ایفا می‌کنند. محلول قلیایی احیا شده، به برج جذب بازگردانی می‌شود و گوگرد ناخالص از واکنش‌گاه خارج می‌گردد.	هزینه مواد شیمیایی به مراتب پایینتر نسبت به ردیف ۴-نیاز به تجهیزات کمتر نسبت به حالت متداول آمین/کلروس-هزینه اولیه و جاری با کاهش نسبت کربن دی‌اکسید/هیدروژن سولفید کاهش می‌یابد-هزینه‌های اولیه و جاری کمتر از ردیف ۴ و ردیف ۱ در محدوده ظرفیت کاربرد	فشار جزئی هیدروژن سولفید کمتر از ۵۱۷ و فشار جزئی کربن دی‌اکسید کمتر از ۶۹۰ باشد. - فشار گاز ورودی بین ۱۴ تا ۷۶-فشار جذب در محلول قلیایی: ۷۵۰۰-دمای گاز ورودی بین ۱۵ تا ۳۷ تنظیم می‌شود. - واکنش‌گاه زیستی: فشار محیط و دمای ۳۰ تا ۲۵	تا ۹۹/۹۹٪	بیوگوگرد بشکل دوغاب یا کیک صافی (نیاز به فراوری بیشتر جهت فروش بعنوان گوگرد)	مناطق حساس بالمحافظ زیست محیطی- زهدون گوگرد تا ۲۵ الی ۵۰ تن روزانه بسته به فرآیند	مناطق حساس بالمحافظ زیست محیطی- زهدون گوگرد تا ۲۵ الی ۵۰ تن روزانه بسته به فرآیند	فرآیندهای زیستی



شکل ۳ راهنمای انتخاب اولیه فرآیند بازیافت گوگرد [۲۹ و ۳۳].

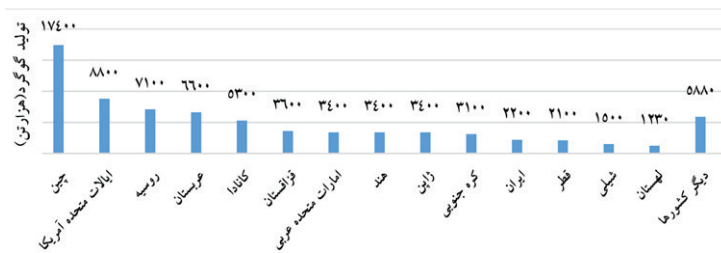
قیمت گوگرد به حدود ۱۰۰ دلار، کاملاً زیر حد قیمت اقتصادی برای به صرفه بودن فرآیندهای بازیافت گوگرد (۱۵۰ تا ۲۰۰ دلار) گردیده است.

امروزه فرآیندهای بازیافت گوگرد اقتصادی نیستند و مشکلات مختلف فرآیندی دارند. از دیگر مشکلات ناگزیر این روش‌ها می‌توان به عدم تبدیل صددرصدی هیدروژن سولفید به گوگرد (لزوم سوزاندن حجم تبدیل نشده)، انتشار مقادیر زیاد کربن دی اکسید در هواکره، بوجود آمدن تل‌های بزرگ گوگرد به خاطر کم شدن تقاضا، و انتشار گرد گوگرد در فضا و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آن اشاره کرد. گزینه جایگزین، فشرده‌سازی و تزریق گاز اسیدی به سازندهای زمین‌شناسی است که به لحاظ هزینه اولیه و عملیاتی حدود ۶۰٪ واحد کلاوس هزینه در بردارد [۵۱].

انتخاب روش مناسب بازیافت گوگرد، بستگی به ترکیب خوراک، مقادیر گاز اسیدی، مشخصات نهایی جهت دستیابی، ظرفیت مورد نیاز، محل ساخت کارخانه، و الزامات زیست محیطی دارد [۹ و ۳۰]. به عنوان یک انتخاب اولیه می‌توان از شکل ۳ استفاده کرد [۳۳]. ماهیت این شکل و معیارهای انتخاب اولیه فرآیندها (محورهای افقی و عمودی) در منابع مختلف یکسان است و تنها در حدود ارقام بکار رفته تفاوت‌هایی دیده می‌شود [۲۹، ۳۰ و ۳۳]. جهت انتخاب نهایی و همچنین طراحی و بهینه‌سازی پارامترهای مختلف فرآیند، نتایج شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای تعیین‌کننده است. از معروف‌ترین شبیه‌سازی‌های تجاری برای انتخاب، طراحی و بهینه‌سازی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز ترش و فرآیندهای بازیافت گوگرد می‌توان به سیمتری^۱ از شلمبرگر^۲، هایسیس^۳ از اسپن‌تک^۴، پرومکس^۵ از بی‌آرای^۶، و پروتريت^۷ از او-جی تريت^۸ اشاره کرد.

میزان تولید گوگرد در سال ۲۰۱۹ به تفکیک کشورهای مختلف دنیا در شکل ۴ آورده شده است [۵۰]. کشف و توسعه میادین بزرگ گاز ترش در سال‌های اخیر منجر به عرضه‌ی بالاتر نسبت به تقاضا و کاهش

1. Symmetry
 2. Schlumberger
 3. Hysys
 4. AspenTech
 5. ProMax
 6. Bryan Research and Engineering (BR&E)
 7. ProTreat
 8. Optimized Gas Treating (OGTrt)



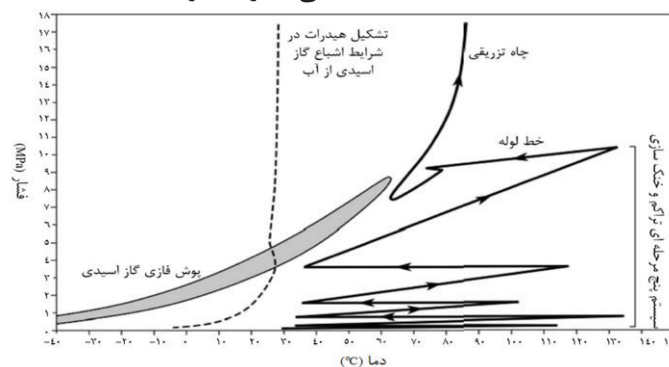
شکل ۴ میزان تولید گوگرد بر حسب ۱۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۹ با قیمت متوسط هر تن گوگرد ۱۰۰ دلار آمریکا [۵۰].

به مقدار دما کاهش می‌یابد. در این نقطه، گاز اسیدی تبدیل به مایع چگال می‌شود. از این نقطه به بعد با افزایش فشار بخاطر جاذبه مولکولی بین ترکیبات قطبی، حلالیت آب افزایش می‌یابد. از این ویژگی در آب‌زدایی از گاز اسیدی طی فرآیند فشرده کردن آن از ۱۰۰ kPa تا ۸ الی ۱۰ MPa استفاده می‌شود. معمولاً غلظت آب در گاز اسیدی به کمتر از ۰/۵ درصد مولی می‌رسد (خنک‌سازی میان‌مرحله‌ای در شکل ۲). مقدار فشار تزریق بستگی به فشار مخزن، خواص زمین‌شناختی مخزن و شدت جریان تزریق دارد. با بدست آمدن فشار تزریق، اندازه و تعداد مراحل ماشین فشار محاسبه می‌گردد. به‌منظور جلوگیری از حفره‌زایی، گاز اسیدی حین فشرده شدن نباید وارد ناحیه دوفازی نمودار فازی گردد. معمولاً تا مرحله چهارم فشرده‌سازی (فشار بین ۳ تا ۵ MPa)، اگر ناخالصی وجود نداشته باشد آب‌زدایی از گاز اسیدی کامل می‌گردد. در بیشتر موارد آب‌زدایی به همین شیوه صورت می‌گیرد و در برخی موارد نیز بسته به ضرورت در نقطه حلالیت کمینه از سردسازی، تری اتیلن گلیکول (خشک کن مایع) یا خشک‌کن خشک مانند سیلیکاژل یا غربال مولکولی استفاده می‌شود [۵۱ و ۵۲].

از نظر زیست محیطی با حذف انتشار گازهای اسیدی در هواکره بسیار مطلوب بوده و می‌تواند باعث حفظ یا بالا بردن فشار مخازن هیدروکربنی و ازدیاد برداشت به روش تزریق امتزاجی با نفت گردد. در صورت عدم امکان انتقال آسان گوگرد تولیدی یا حساسیت‌های بالای زیست محیطی (الزام آلاینده‌گی صفر)، تنها گزینه تزریق گازهای اسیدی به ژرفاهای زمین خواهد بود [۲ و ۵].

تزریق گازهای اسیدی به سازندهای زمین‌شناسی

جریان گاز اسیدی اشباع از آب (۲ تا ۶٪ آب)، کارخانه شیرین‌سازی گاز را در فشار ۳۵ تا ۷۰ kPa ترک کرده و سرد می‌شود، سپس فشرده و آب‌زدایی شده، به کمک خطوط لوله به چاه تزریقی منتقل می‌شود و به مخزن تزریق می‌گردد. گازهای اسیدی در دماهای تا ۱۰ °C برای کربن دی‌اکسید و ۳۰ °C برای هیدروژن سولفید حتی در عدم حضور آب آزاد، تشکیل هیدرات می‌دهند. لذا نگه داشتن دما بالای ۳۵ °C (شکل ۵) از گرفتگی خطوط لوله و چاه تزریقی، همچنین خرابی ماشین فشار جلوگیری می‌کند. حلالیت آب در گاز اسیدی با افزایش فشار تا نقطه‌ی حلالیت کمینه در بازه ۳ تا ۸ MPa بسته



شکل ۵ شرایط عملیاتی متداول در تزریق گاز اسیدی به همراه سیکل فشرده‌سازی و زدایش آب، و شرایط تشکیل هیدرات [۵۲].

انتخاب سازندهای مناسب جهت تزریق گازهای اسیدی

سه عامل مهم انتخاب یک مخزن مناسب جهت تزریق گازهای اسیدی، قابلیت محدود نگه داشتن مخزن، تزریق پذیری، و چگونگی برهم کنش سنگ و سیال مخزن با گاز اسیدی می باشد. فاصله اقتصادی محل تزریق از ماشین های فشار، نگهداری از منابع انرژی، معدنی و طبیعی، و امنیت عمومی حین تزریق نیز باید مورد توجه قرار گیرند. آبده های بزرگ، مخازن تخلیه شده، مخازن ترش در حال تولید و مخازن گاز متان در لایه های ذغال سنگ گزینه های مناسبی برای تزریق هستند [۲]، ۵۲ و ۵۳.

در مخازن تخلیه شده، احتمال وجود تجهیزات سرچاهی، چاه تزریقی و خطوط لوله بالاست. این مخازن جهت نگهداشت گاز اسیدی نسبت به دیگر گزینه ها مطمئن تر هستند. داده های زمین شناسی زیادی از این مخازن در دسترس است و اندازه و فشار اولیه مخزن مشخص است. احتمال ازدیاد برداشت حین تزریق نیز وجود دارد. با پیشرفت فناوری وضعیت این مخازن به تولید اقتصادی تغییر می کند، لذا در برخی نواحی تزریق گازهای اسیدی به مخازن تخلیه شده نوعی هدررفت منابع قابل تولید در آینده بوده و ممنوع است [۵]. احتمال هجوم گاز با هیدروژن سولفید بالا نیز در چاه های تولیدی وجود دارد. با تزریق در لایه نفتی یا گاز میعانی تخلیه شده زیر نقطه شبنم، به علت حضور هیدروکربن مایع بدام افتاده در این مخازن ممکن است با مشکلاتی از قبیل تورم فاز مایع، اثرات نامطلوب تراوایی نسبی و رسوب آسفالتین مواجه شویم [۵۴].

گاز اسیدی حلالیت بالایی در آبده های عمیق و شور دارد. این آبده ها برای مصارف عمومی و کشاورزی نامناسب بوده و با گستردگی زیاد قابلیت ذخیره سازی مقادیر بالایی از گاز اسیدی را دارند. با حضور این لایه ها در بیشتر نواحی، احتمال اینکه

بتوانیم چاه تزریقی را در محل فرآوری گاز حفر کنیم، بالا می رود [۵]. از مشکلات تزریق در آبده ها می توان به اثرات نامطلوب تراوایی نسبی، نیاز به دانستن دقیق میزان حلالیت گاز اسیدی در آب و دشواری های مربوط به حلالیت و رسوب مرتبط با تشکیل سولفوریک اسید و کربنیک اسید اشاره کرد [۵۵]. مخازن گاز متان در لایه های ذغال سنگ میل ترکیبی بالایی با گاز اسیدی به ویژه کربن دی اکسید داشته و ظرفیت بالایی در جذب سطحی این گازها به خصوص در انواع شکاف دار دارند [۵].

قابلیت محدود نگه داشتن مخزن

اینکه یک مخزن تا چه حد قابلیت نگهداشت گاز اسیدی برای طولانی مدت را داشته باشد تابع ظرفیت حجمی مخزن و شرایط پوش سنگ است. یکپارچگی، عدم نشتی و تکمیل چاه های ناحیه تزریق با سیمان مقاوم به کربن دی اکسید نیز باید لحاظ شود. مقدار حجم مخزن و مرزهای آن باید به گونه ای باشند که سیال تزریقی به سازندهای دیگر یا سطح نشت نکند [۲]. حلالیت و تراکم پذیری غیرایده آل گاز اسیدی و واکنش با سنگ و سیال مخزن موجب پیچیدگی هایی در محاسبات ظرفیت حجمی مخزن می گردد. گاز اسیدی حلالیت بالاتری در آب در مقایسه با گازهای هیدروکربنی دارد. اینکه به خاطر متورم شدن سیال مخزن به جهت حلالیت بالای گاز اسیدی در آن ظرفیت حجمی مخزن چگونه تغییر کند، کاملاً بستگی به فشار مخزن، فشار تزریق، ترکیب گاز اسیدی و نوع سیال مخزن دارد که شیوه این تغییرات در آزمایشگاه با انجام آزمایش های چگونگی تغییر میزان حلالیت و ضریب حجمی با فشار در دمای مخزن بررسی می گردند [۵۵]. پوش سنگ باید تراوایی مطلق مایع کمتر از ۱ nD داشته باشد، فشار آستانه ورود گاز به پوش سنگ در حالت اشباع با آب بزرگتر از ۷۰۰۰ kPa بوده و فاقد هرگونه شکاف عمودی ناشی از تنش های زمین ساختی باشد [۵۴]. ضخامت لایه، احتمال شکست و میزان گستردگی پوش سنگ نیز

چگونگی برهم کنش‌های سنگ و سیال مخزن با گاز اسیدی تست‌های آزمایشگاهی قبل از تزریق به منظور اطمینان از سازگاری گاز اسیدی با سنگ و سیال مخزن انجام می‌شوند. عدم سازگاری با سنگ یا سیال مخزن می‌تواند منجر به طیف گسترده‌ای از آسیب‌های سازند گردد.

ساز و کارهای ذخیره‌سازی گازهای اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی

ساز و کارهای مختلفی منجر به ذخیره‌سازی نهایی گاز اسیدی در سازندهای ژرف و تراوا می‌گردند. این ساز و کارها ناشی از بدام‌افتادن فیزیکی و واکنش‌های ژئوشیمیایی مختلف بین گاز اسیدی تزریقی و سنگ مخزن در دامنه‌ای گسترده از زمان پس از تزریق هستند [۵۹-۶۲]. بدام‌افتادن فیزیکی مشتمل بر ساز و کارهای تله ساختاری (هیدرودینامیکی) و گاز باقیمانده (تله موئینه)، به فرآیندهایی اشاره دارد که معمولاً در دوره زمانی کمتر از یک قرن واقع می‌شوند و گاز اسیدی ماهیت فیزیکی خود را پس از تزریق حفظ می‌کند. بدام‌افتادن ژئوشیمیایی مشتمل بر ساز و کارهای حلالیت و تبدیل به مواد معدنی، زمانی رخ می‌دهد که ماهیت فیزیکی و شیمیایی گاز اسیدی به‌خاطر قرار گرفتن در یک سری واکنش‌های ژئوشیمیایی با شورآب و سنگ مخزن تغییر کرده و دیگر به عنوان فاز مستقل به صورت ساکن یا پویا وجود نداشته باشد. ساز و کارهای ژئوشیمیایی در مدت زمانی طولانی پس از تزریق اتفاق می‌افتند و باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی می‌گردند [۶۰]. مقدار زیادی از گاز اسیدی به‌صورت آزاد قابل ذخیره‌سازی است، مقداری از آن ممکن است در آب سازند به‌صورت حل شده باقی بماند و مقداری از آن با کانی‌های معدنی مخزن واکنش دهد. نهایتاً پیش‌بینی می‌شود گاز اسیدی در مخزن محدود شده و طی زمان‌های طولانی زمین‌شناسی به اشکال پایدار کربن یا گوگرد تبدیل شود [۶۱]. ساز و کارهای مختلفی که باعث ذخیره‌سازی گاز

به کمک داده‌های زمین‌شناسی و در آزمایشگاه بررسی می‌گردد [۲].

تزریق پذیری

باید مشخص گردد آیا امکان تزریق شدت جریان مورد نظر در شرایط درون چاهی وجود دارد یا خیر. شدت جریان تزریق وابسته به خواص سنگ (عمدتاً تراوایی) و خواص سیال (عمدتاً گرانیروی) است و میزان آن با انجام یک تست تزریق‌پذیری مشخص می‌گردد. بسته به اینکه در شرایط تزریق، گاز اسیدی مایع یا گاز باشد، می‌توان از آب یا نیتروژن به عنوان سیال تست استفاده کرد و سپس با نوشتن معادله دارسی تزریق‌پذیری را به‌دست آورد. به عنوان یک راه سریع برای تخمین خواص فیزیکی و محاسبات تعادلی گاز اسیدی می‌توان از نرم‌افزار آکوالیبریوم^۱ استفاده کرد [۵۶، ۵۷ و ۵۸]. گرانیروی گاز اسیدی کمتر از گرانیروی آب است، لذا همواره در یک افت فشار ثابت شدت جریان تزریق و تزریق‌پذیری برای گاز اسیدی بزرگتر از آب خواهد بود. گرچه شکسته شدن سازند باعث بهبود تزریق‌پذیری می‌شود اما مشکلات مربوط به نگهداشت گاز اسیدی باعث شده تا حتی نزدیک شدن فشار تزریق به فشار شکست سازند در کلیه مجوزهای تزریق گاز اسیدی ممنوع باشد [۲]. بیشینه فشار تزریق نباید از ۸۰ تا ۹۰٪ گرادیان شکست سنگ مخزن/پوش سنگ بیشتر شود. شکاف‌های طبیعی در سنگ مخزن گرچه می‌توانند بخصوص در سنگ‌های با تراوایی پایین باعث بهبود تزریق‌پذیری شوند اما خود عاملی برای انتشار سریع و گسترده گاز اسیدی در مخزن خواهند بود، لذا لازم است این اثرات مثبت و منفی توسط شبیه‌سازهای عددی و مدل زمین‌شناسی دقیق از ناحیه تزریق برای تخمین سرعت و گستره سطحی انتشار گاز اسیدی حین عملیات تزریق بررسی گردند [۵۴]. در مورد مخازن تخلیه شده، بیشینه فشار مجاز تزریق، کمتر یا مساوی فشار اولیه مخزن است [۵۲].

نیروهای موئینه نسبت به نیروهای شناوری [۶۰] و نگرانی‌ها از احتمال تأثیر گاز اسیدی بر پوش سنگ مخزن [۵۹]، به نظر می‌رسد تله موئینه نسبت به تله ساختاری ساز و کاری کارا تر [۶۰]، سریع تر و مطمئن تر [۶۱] جهت ذخیره‌سازی گاز اسیدی در مقیاس زمانی کوتاه مدت باشد. با توجه به نتایج مطالعات شبیه‌سازی، ساز و کار گاز باقیمانده تأثیر بزرگ و قابل توجهی در ذخیره‌سازی گاز اسیدی داشته و از بین پارامترهای مختلف، شدت جریان تزریق، ناهمگونی سنگ مخزن و نسبت نیروهای حاصل از گرانیروی به نیروهای گرانشی بیشترین تأثیر را بر مقدار اشباع گاز باقیمانده به‌خاطر تله موئینه دارند [۶۲].

ساز و کارهای ژئوشیمیایی ذخیره‌سازی گاز اسیدی ساز و کار حلالیت

حین مهاجرت گاز اسیدی در سازند تا ۳۰٪ از گاز تزریقی به صورت دائمی از طریق نفوذ مولکولی [۶۲] در آب سازند حل می‌شود (ساز و کار حلالیت) [۶۵]. این فرآیند بسیار آهسته بوده و حل شدن کامل گاز اسیدی در آب ممکن است هزاران سال طول بکشد [۶۲]. از مزایای حل شدن گاز اسیدی در سیال مخزن می‌توان به از بین رفتن امکان بالا رفتن گاز اسیدی به‌خاطر نیروی شناوری [۵۹] و [۶۰]، عدم امکان نشت گاز اسیدی پس از انحلال در سیال مخزن [۵۹] و افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گاز اسیدی [۶۲] اشاره کرد. با حل شدن کربن دی‌اکسید در آب سازند، آب اشباع از کربن دی‌اکسید، از آب سازند تا حد ۱٪ سنگین تر می‌شود [۶۲]. با جابجایی آب اشباع از گاز اسیدی به پایین مخزن بخاطر گرانش، امنیت ذخیره‌سازی افزون می‌گردد و به‌خاطر امتزاج بهتر آب سازند و گاز اسیدی، گاز اسیدی بیشتری در آب سازند حل می‌شود [۶۰]. افزایش غلظت هیدروژن سولفید [۵۳]، افزایش فشار تماس گاز اسیدی و آب سازند تا فشار بحرانی

اسیدی می‌گردند ممکن است بطور هم‌زمان یا در دوره‌های زمانی مختلف ظرفیت ذخیره مخزن را تحت تأثیر قرار دهند. اثرات متقابل ساز و کارها بر یکدیگر پیچیده است، با گذر زمان تغییر می‌کند و کاملاً وابسته به شرایط محل تزریق می‌باشد [۶۰].

ساز و کارهای فیزیکی ذخیره‌سازی گاز اسیدی ساز و کار تله ساختاری (هیدرودینامیکی)

گاز اسیدی بی‌درنگ پس از تزریق، سیال سازند را جابه‌جا کرده و به‌خاطر نیروی شناوری به بالا حرکت می‌کند تا به پایین ساختار کم‌تراوا مانند پوش سنگ یا گسل برسد (تله ساختاری، ذخیره پس از تزریق). گرچه وجود پوش سنگ ناتراوا و غیرواکنشگر با گاز اسیدی به همراه وجود تله‌های ساختاری جهت ذخیره‌سازی گاز اسیدی ضروری است [۵۹ و ۶۰]، مطالعات اخیر پیشنهاد می‌کنند اگر تزریق گاز اسیدی در فاصله مناسبی از مرزهای مخزن یا آبنده صورت گیرد، نیاز به وجود تله‌های ساختاری با ویژگی‌های ذکر شده کاهش می‌یابد [۶۱].

ساز و کار گاز باقیمانده (تله موئینه)

سیال مخزن که ابتدا توسط گاز اسیدی جابجا شده بود، با بالا رفتن گاز اسیدی به‌خاطر اختلاف چگالی یا حرکت افقی گاز اسیدی در مخزن به دلیل نیروی حاصل از گرانیروی^۱ تمایل دارد به جای اولیه خودش بازگردد که حین این بازگشت مقداری گاز باقیمانده تحت تأثیر نیروهای موئینه و به‌خاطر پدیده هیستریزیس^۲ در حفرات سنگ بدام افتاده و ذخیره می‌گردد (ساز و کار گاز باقیمانده یا تله موئینه) [۶۰ و ۶۱]. مقدار اشباع گاز باقیمانده به‌خاطر تله موئینه بین ۱۵ تا ۲۵ [۵۹] و الی ۲۸٪ [۶۲] فارغ از مقدار چگالی و گرانیروی گاز اسیدی و تنش بین سطحی گزارش شده است. ساز و کار گاز باقیمانده نسبتاً سریع بوده و رخداد آن در آزمایش‌ها در مقیاس مغزه در بازه‌های زمانی از چندین روز تا چندین ماه گزارش شده است [۶۳ و ۶۴]. نظر به برتری

1. Viscous Force

2. Hysteresis

هستند. سرعت واکنش مواد معدنی در آبی که در برگیرنده کربن دی اکسید است تابعی از دما، فشار، درجه اسیدی، و غلظت دیگر مواد معدنی می‌باشد. مطالعات ذخیره‌سازی در سنگ‌های مختلف مخزنی در دماهای بالاتر از 250°C به‌منظور شبیه‌سازی شرایط دمایی مخازن زمین گرمایی، نشان از امکان تبدیل دی اکسید کربن به کربنات‌های آهن-کلسیم و تبدیل هیدروژن سولفید به آهن سولفید طی چندین روز در دمای بالا دارند [۶۸].

نتیجه‌گیری

با توجه به مشکلات زیاد فرآیندهای شیمیایی بازیافت گوگرد و عدم جذابیت اقتصادی این روش‌ها، همچنین ظرفیت پایین تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد در فرآیندهای زیستی، راهکار عملی و جذاب به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی، تزریق گازهای اسیدی به سازندهای زمین‌شناسی است که نه تنها باعث حفاظت از محیط زیست در مقابل انتشار گازهای سمی و گلخانه‌ای خواهد شد، بلکه فرصت‌های جدیدی در زمینه ازدیاد برداشت مخازن نفت و گاز ارائه خواهد کرد. آبد‌های بزرگ، مخازن ترش در حال تولید، مخازن هیدروکربنی تخلیه‌شده، و مخازن گاز متان در لایه‌های ذغال سنگ گزینه‌های مناسبی جهت تزریق گاز اسیدی هستند. قبل از تزریق لازم است ظرفیت حجمی مخزن، میزان گستردگی و مقاومت پوش‌سنگ، تزریق‌پذیری سازند، رفتار فازی و چگونگی برهم‌کنش گاز اسیدی با سنگ و سیال مخزن در آزمایشگاه بررسی گردند. به دلیل ماهیت خورنده و متفاوت گازهای اسیدی، طرح‌های روتین آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه در مهندسی نفت برای گازهای اسیدی قابل اجرا نبوده و ملاحظات خاص ایمنی و فنی باید لحاظ گردند.

مخلوط گاز اسیدی [۵۳]، کاهش دمای تماس گاز اسیدی و آب سازند [۶۰] و کاهش شوری آب [۶۰ و ۶۱] منجر به افزایش حلالیت گاز اسیدی در آب می‌گردند. اگر فشار از فشار بحرانی مخلوط گاز اسیدی بیشتر شود، حلالیت گاز اسیدی در آب تغییر چندانی نخواهد کرد [۵۳].

ساز و کار تبدیل به مواد معدنی

حین حل شدن گاز اسیدی در آب مخزن و در دوره‌های زمانی پس از آن، در پی واکنش‌های شیمیایی بین گاز اسیدی محلول در آب سازند و کانی‌های سنگ مخزن، رسوبات گوگردی و کلسیمی تشکیل شده و گاز اسیدی برای همیشه و در پایدارترین حالت در سازند ذخیره می‌گردد (ساز و کار تبدیل به مواد معدنی) [۶۰ و ۶۲]. این سازوکار وابسته به نوع کانی‌های سنگ، فشار گاز، دما و تخلخل است [۶۰]. به دلیل بسیار کند بودن این ساز و کار در دماهای معمول مخازن ذخیره‌سازی [۵۹] (بین هزار تا ده هزار سال تخمین مطالعات مختلف شبیه‌سازی [۶۶])، ممکن است ساز و کار تبدیل به مواد معدنی در مطالعات شبیه‌سازی تزریق گاز اسیدی در نظر گرفته نشود [۵]. مدل‌سازی ژئوشیمیایی واکنش‌های محتمل گاز اسیدی با سنگ مخزن در ارائه پیش‌بینی درست از موفقیت نهایی پروژه‌های ذخیره‌سازی گاز اسیدی ضروری است، چرا که این واکنش‌ها باعث تغییرات قابل توجهی در تخلخل و تراوایی سنگ مخزن می‌گردد [۶۰]، و برخی از این واکنش‌ها زیان‌بار بوده و به مهاجرت گاز اسیدی کمک می‌کنند [۶۲]. خلاصه‌ای از برجسته‌ترین واکنش‌های شیمیایی محتمل بین کربن دی اکسید، شورآب و سنگ مخزن، و سرعت معمول این واکنش‌ها در منابع آورده شده است [۶۶ و ۶۷]. بیشتر کانی‌های معدنی به‌دست‌آمده بر اثر این واکنش‌ها شامل سیلیکات‌ها، آلومینوسیلیکات‌ها و کربنات‌ها

مراجع

- [1] Maddox RN, Sheerar LF (1982) Gas conditioning and processing, volume 4: Gas and liquid sweetening (Campbell JM Ed. 3 ed.), Campbell Petroleum Series.
- [2] Carroll JJ (2010) Acid gas injection and carbon dioxide sequestration, John Wiley and Sons.
- [3] Sour gas handling compliance (2020) <https://www.tceq.texas.gov/assistance/industry/oil-and-gas/sour-gas-handling-compliance>.
- [4] Huo D (2012) The global sour gas problem, Stanford Energy Journal, 2.
- [5] Falcao LdSM (2016) Simulation study of acid gas injection into the cherry canyon formation, delaware basin, new mexico, MSc thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, United States of America.
- [6] H₂S (hydrogen sulfide) – knowledge can save lives (2013) Dräger.
- [7] H₂S – a growing challenge in the oil & gas industry (2013), Dräger.
- [8] Hill FB, Woodwell G, Pecan E (1973) Atmospheric sulfur and its links to the biota, Brookhaven National Laboratory, Upton, 24, (USA).
- [9] Mokhatab S, Poe WA, Mak JY (2019) Chapter 7 - natural gas treating Handbook of natural gas transmission and processing (fourth edition), 231-269, Gulf Professional Publishing.
- [10] Seto C, Beliveau D (2000) Reservoir souring in the caroline field, SPE/CERI Gas Technology Symposium, Canada.
- [11] Badrak RP (2018) Nace mr0175/iso 15156: Update on current document and where are we going, Corrosion 2018 Conference, United States of America.
- [12] Canada SCo (2011) CSA Z662 oil and gas pipeline systems.
- [13] Institute A P, Department APIP (1978) Api recommended practices for safe drilling of wells containing hydrogen sulfide, American Petroleum Institute.
- [14] Institute A P (1995) API Recommended Practices Conducting Oil and Gas Processing and Gas Processing Plant Operations Involving Hydrogen Sulfide, American Petroleum Institute.
- [15] Chou C, Organization WH (2003) Hydrogen sulfide: Human health aspects, World Health Organization.
- [16] Orr W L (1974) Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of big horn basin paleozoic oils, AAPG bulletin, 58, 11: 2295-2318.
- [17] Hyne J, Derald G (1980) Sulfur deposition in reservoirs and production equipment: Sources and solutions, Annual Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, March.
- [18] Rosnes J, Graue A, Torleiv L (1991) Activity of sulfate-reducing bacteria under simulated reservoir conditions, SPE Production Engineering, 6, 02: 217-220.
- [19] Marcano N, Larter S, Snowdon L, Bennett B (2013) An overview of the origin, pathways and controls of H₂S production during thermal recovery operations of heavy and extra-heavy oil, Integration, GeoConvention.
- [20] Li Q, Li X, Du L, Liu G, Liu X, Wei N (2012) Potential sites and early opportunities of acid gas re-injection in china, Sour gas and related technologies: 129-142.
- [21] Engineering data book (2004) (12 ed.), Gas Processors Suppliers Association.
- [22] Foral A J, Al-Ubaidi B H, Floyd F M, Leppin D (1995) Evaluation of H₂S scavenger technologies: Topical report, task, 55, M.W. Kellogg Company.
- [23] Kidnay A J, Parrish W R, McCartney D G (2019) Fundamentals of natural gas processing, CRC press.
- [24] Manning F S, Thompson R E (1991) Oilfield processing of petroleum, 1, Natural gas, Penwell Publishing Company.
- [25] Branan CR (2005) 13 - gas treating: Chapter updated by Chris Higman. In Branan CR (Ed.), Rules of thumb for chemical engineers (fourth edition), 213-220, Burlington, Gulf Professional Publishing.
- [26] Kurimura H, Rochelle G, Sepehrnoori K (1993) An expert system to select acid gas treating processes for natural gas processing plants, Gas Separation & Purification, 7, 3: 151-158.
- [27] Bergel M, Tierno I (2009) Sweetening technologies: a look at the whole picture.
- [28] Kohl A L, Nielsen R B (1997) Gas purification, Gulf Professional Publishing.
- [29] Bahadori A (2014) Natural gas processing, Gulf Professional Publishing.
- [30] Mokhatab S, Poe WA, Mak JY (2019) Chapter 8 - sulfur recovery and handling Handbook of natural gas transmission and processing (fourth edition), 271-305, Gulf Professional Publishing.
- [31] Eow J S (2002) Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology, Environmental Progress, 21, 3: 143-162.
- [32] Nehb W, Vydra K (2000) Sulfur, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [33] Sulfur Process Technology, Linde Process Plants, Inc.

[۳۴] اسفندیاری ک، شاهسوندا، "ارائه راهکارهای مناسب جهت رفع تنگناهای عملیاتی موجود در واحدهای بازیافت گوگرد در پالایشگاه های گاز داخل کشور"، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه

- صنعتی شریف، تهران، ایران، ۱۳۹۱.
- [۳۵] محمدی م، محمدی م ح، "روش‌هایی برای بالا بردن راندمان فرآیند بازیافت گوگرد کلاوس با توجه به روند قدیمی آن و مروری بر فرآیندهای نوین جایگزین آن"، اولین همایش ملی فناوری‌های نوین در صنایع نفت و گاز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، امیدیه، ایران، ۱۳۸۹.
- [36] Clark P D (2006) Sulfur and hydrogen sulfide recovery, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.
- [37] Schreiner B (2012) Oxygen enriched vs. Air-only operation at Claus units field tests are teaching lessons - especially in view of ammonia destruction, Sulfur International Conference And Exhibition, Germany.
- [38] Heisel M P, Schreiner B, Zambrano MdL C (2007) Oxygen enrichment in Claus plants in view of the production of Clean Fuels, Hydrocarbon Processing.
- [39] Gowdy H W, Bertram R V (1998) UOP's Selectox process improvements in the technology, the 48th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, USA.
- [40] Jones S G, Bertram R V (2001) Lisbon plant Selectox unit 7 years operating performance, the 51th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, USA.
- [41] Nagl G, Rouleau W, Watson J (2003) Consider optimized iron-redox processes to remove sulfur, Hydrocarbon Processing.
- [42] Smit C, Heyman E (1999) Present status Sulferox process, Process GRI Sulfur Recovery Conference, San Antonio, Texas.
- [43] Dalrymple D, Srinivas G (1999) Crystasulf liquid redox and TDA gas phase H₂S conversion technologies for sour gas treating, GPA 78th Annual Convention, Nashville, United States of America.
- [44] McIntush K, Beitler C, Swadener M, Wallace C (2010) Screening processes for removal of H₂S from enhanced oil recovery CO₂ streams, Proceedings of the 60th Laurance Reid Gas Conditioning Conference.
- [45] Dalrymple D A, Trofe T W, Evans J M (1989) Liquid redox sulfur recovery options, costs, and environmental considerations, Environmental Progress, 8, 4, 217-222.
- [46] Cline C, Hoksberg A, Abry R, Janssen A (2003) Biological process for H₂S removal from gas streams: The Shell-Paques/Thiopaq™ gas desulfurization process, Proceedings of the Laurance Reid gas conditioning conference.
- [47] Kijlstra SW, Janssen A, Arena B (2001) Biological process for H₂S removal from (high pressure) gas: The Shell-Paques/Thiopaq gas desulfurization process, Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference.
- [48] Osborne W J, Earl C B (1975) Recent experience of the Wellman-Lord sulfur dioxide recovery process, ACS Publications.
- [۴۹] مهدی‌پور ح، دهقانی اشکذری ا، حیاتی ر، "مقایسه فنی و اقتصادی روش‌های خنک‌سازی گاز داغ خروجی از راکتور واحد پاکسازی گاز پسماند"، نشریه مهندسی گاز ایران، شماره ۴، صفحات ۷۶-۷۰، ۱۳۹۵.
- [50] Garside M (2020) Global sulfur production by country 2019, <https://www.statista.com/statistics/1031181/sulfur-production-globally-by-country/>.
- [51] Li Q, Liu X, Du L, Bai B, Fang Z, Jing M, Li X (2013) Economics of acid gas injection with comparison to Sulfur Recovery in China, Energy Procedia, 37: 2505-2510.
- [52] Bachu S, Gunter WD (2005) Overview of acid-gas injection operations in western Canada, In Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K (Eds.), Greenhouse Gas Control Technologies 7, 443-448, Oxford, Elsevier Science Ltd.
- [53] Bahrami A, Jamialahmadi M, Moghadasi J, Alimohammadi N (2013) Simulation study of co₂ sequestration potential of the Mary Lee coal zone, black warrior basin, Environmental Earth Sciences, 70, 6: 2501-2509.
- [54] Bennion D B, Thomas E, Bennion D W, Bietz R (1996) Formation screening to minimize permeability impairment associated with acid gas or sour gas injection/disposal, Annual Technical Meeting.
- [55] Bennion D, Thomas F, Schulmeister B, Imer D, Shtepani E, Becker L (2002) The phase behavior of acid disposal gases and the potential adverse impact on injection or disposal operations, Canadian International Petroleum Conference.
- [56] Wang S, Carroll J J (2006) Model calculates acid gas injection profiles, Oil & gas journal, 104, 33: 61-69.
- [57] Carroll J (2002) Phase equilibria relevant to acid gas injection, part 1-non-aqueous phase behaviour, Journal of Canadian Petroleum Technology, 41, 06.
- [58] Carroll J (2002) Phase equilibria relevant to acid gas injection: Part 2-aqueous phase behaviour, Journal of Canadian Petroleum Technology, 41, 07.
- [۵۹] معتقد ا، کمری م، رضائیان ا، طباطبایی نژاد س.ع، "بررسی انواع سیستم‌های زمین‌شناسی و مکانیزم‌های ذخیره‌سازی در جداسازی دی اکسید کربن"، سومین کنفرانس علمی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع

بالادستی، هم اندیشان انرژی کیمیا، تهران، ایران، ۱۳۹۳.

- [60] Ajayi T, Gomes J S, Bera A (2019) A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches, *Petroleum Science*, 16, 5: 1028-1063.
- [61] Shukla Potdar R, Vishal V (2016) Trapping mechanism of CO₂ storage in deep saline aquifers: Brief review *Geologic carbon sequestration: Understanding reservoir behavior*, Cham, Springer International Publishing, 47-58.
- [62] Zhang D, Song J (2014) Mechanisms for geological carbon sequestration, *Procedia IUTAm*, 10, 0: 319-327.
- [63] Pentland C H, El-Maghraby R, Georgiadis A, Iglauer S, Blunt M J (2011) Immiscible displacements and capillary trapping in CO₂ storage, *Energy Procedia*, 4: 4969-4976.
- [64] Shi J Q, Xue Z, Durucan S (2011) Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Berea sandstone — CT imaging and numerical simulation, *Energy Procedia*, 4: 5001-5008.
- [65] Doughty C, Pruess K, Benson S M, Hovorka S D, Knox P R, Green C T (2001) Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio formation for geologic sequestration of CO₂, *GCCC Texts and Reports*.
- [66] DePaolo D J, Cole D R (2013) *Geochemistry of geologic carbon sequestration: An overview*, De Gruyter.
- [67] Espinoza D N, Kim S H, Santamarina J C (2011) CO₂ geological storage — geotechnical implications, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 15, 4: 707-719.
- [68] Marieni C, Prikryl J, Aradóttir ES, Gunnarsson I, Stefánsson A (2018) Towards 'green' geothermal energy: Co-mineralization of carbon and sulfur in geothermal reservoirs, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 77: 96-105.



A Review on Acid Gas Injection into Geological Formations with the Aim of Enhanced Oil Recovery and Environmental Protection: Theoretical Foundations

Sayed Mohammadreza Mirforughy, Shahin Kord * and Jamshid Moghadasi

Petroleum Engineering Department, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology, Iran

sh.kord@put.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4231.2915

Received: July/15/2020

Accepted: September/06/2020

Introduction

Any natural gas that has hydrogen sulfide (H_2S) content higher than the specified limit -typically four ppm of H_2S at ambient temperature and pressure- is called sour gas [1]. This limit is different in different areas and applications. Any gas mixture of H_2S and carbon dioxide (CO_2), which usually contains small amounts of hydrocarbon gases and water vapor, is called “acid gas” [2]. Under environmental conditions, H_2S is odorless, colorless, flammable (if ignited, it explodes), and is highly toxic. At 500 ppm, it is lethal for a few minutes if inhaled, and concentrations above 1000 ppm lead to immediate death [3]. The most common challenge in sour gas development, production, and processing is acid gas severe corrosion in the presence of water and its lethality, making processes complicated and costly. The increase in H_2S concentration during production over time due to sulfate-reducing bacteria activity or H_2S liberation from formation water with pressure decrease is another challenge that should be considered in primary equipment design [4]. The source of H_2S in sour reservoirs can be geochemical or from bacterial activity [5]. During thermal EOR, thermochemical changes in reservoir rock and fluid may cause acid gas release [6]. In addition to the sour hydrocarbon reservoirs, a large portion of the H_2S and CO_2 emitted is due to industrial activities in power plants, iron and steel plants, and oil refineries [7]. In the following, we will introduce the processes of sour gas sweetening and sulfur recovery, along with

their limitations and drawbacks. Afterwards, we aim to explain the theoretical foundations of acid gas injection, trying to make the growing importance of research in this area clear.

Methods of Acid Gas Removal and Disposal

H_2S removal from sour gas is called sour gas processing or sweetening. At a glance, there are three main categories of sweetening processes, with regenerative solvents, with non-regenerative solvents (scavengers), and through membranes. When natural gas is slightly sour, usually at concentrations below 200 ppm of H_2S and less than 100 kg of sulfur per day, it is more economical to use scavengers. They react with H_2S and get consumed [8].

The most common regenerative chemical solvents are Alkanolamines. Amines are weak organic bases that react with acid gas to form unstable salts at low temperatures. Then, at high temperatures and low pressures, the solvent is regenerated by changing the direction of the reactions, creating a troublesome acid gas flow [9]. Figure 1 schematically shows the most common options for the conversion and disposal of acid gases.

In the past, it was possible to burn H_2S in a flare (Figure 1), but with increasing environmental concerns, it is now banned in most areas. Therefore, the resulting H_2S must either be further processed or injected into the geological formations [1,10].

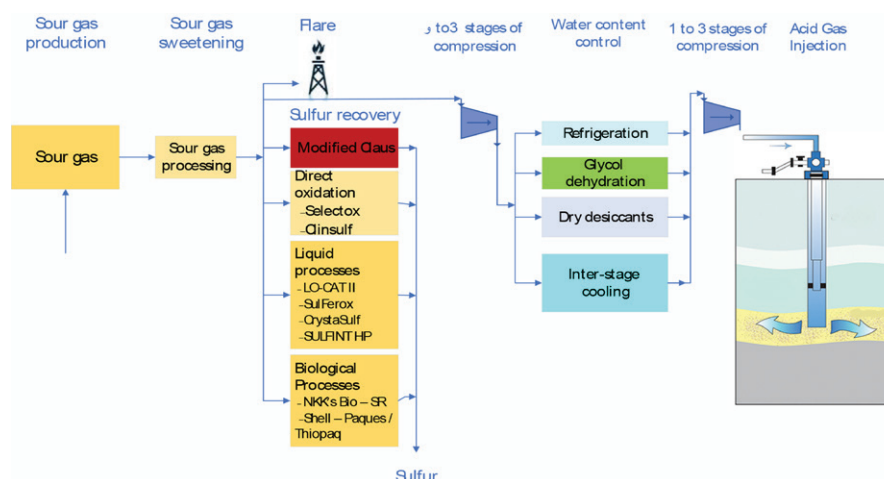


Fig. 1 Options of acid gas conversion and disposal.

Further processing of acid gas, i.e. sulfur recovery, can be divided into four main categories: (1) modified Claus process, (2) direct oxidation processes, (3) liquid processes, and (4) biological processes [1,10,11]. The main drawbacks and operational problems encountered during chemical sulfur recovery processes include corrosion, the formation of ammonia salts on heat exchanger pipes, clogging of equipment due to sulfur deposition, reduction of efficiency due to impurities in the feed, deactivation of the catalyst due to aromatics in the feed, and deactivation of the catalysts due to the formation of some sulfates.

The amount of production and average price of sulfur in 2019 in different countries of the world is given in Figure 2 [12]. The price of sulfur has decreased in recent years to well below the economical price limit for sulfur recovery processes due to the excess supply of sulfur because of extensive sour gas fields discovery and development [1].

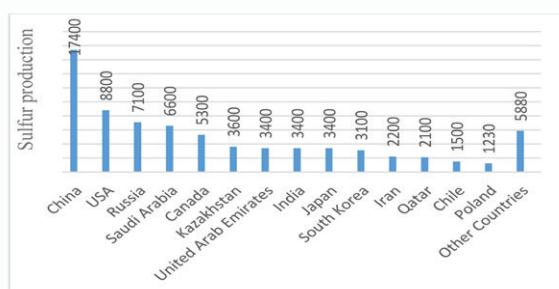


Fig. 2 Sulfur production worldwide in 2019, by country (in 1,000 metric tons) [12].

Various operational problems, lack of 100% conversion of H_2S to sulfur, the formation of enormous sulfur mounds due to the reduced demand and dispersion of sulfur dust in the air, and environmental problems are inevitable in sulfur recovery processes. An economic

and environmentally-friendly alternative is to compress and inject acid gas into geological formations, which could also lead to enhanced oil recovery through miscible displacement.

Acid Gas Injection into Geological Formations

The acid gas stream saturated with water (2 to 6 percent) leaves the regeneration unit of sour gas sweetening plant at a pressure of 35 to 70 kPa. It gets cooled, compressed, and dehydrated, then transferred to the injection well through pipelines (Figure 3).

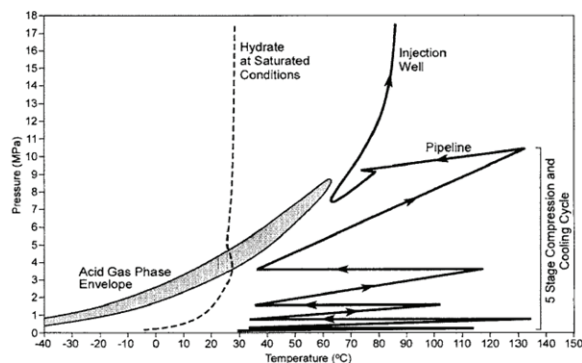


Fig. 3 Exemplary acid gas injection operating conditions showing the compression, dehydration cycle, and injection, with regard to the acid gas phase and hydrate forming conditions [13].

H_2S and CO_2 form hydrates at temperatures up to 10 °C for CO_2 and 30 °C for H_2S even in the absence of free water, so keeping the temperature above 35 °C (Figure 3) prevents clogging of pipelines, injection wells, and compressor failure. The solubility of water in acid gas decreases by increasing pressure to a minimum solubility point at which the acid-gas mixture becomes a dense liquid. From this point on, water solubility increases with increasing pressure due to the molecular attraction between the polar compounds. This feature is used in dehydration of acid gas during the process of compression from 100 kPa to 8-10 MPa for injection. Usually, the concentration

of water in acid gas reaches less than 0.5% molar (interstage cooling in Figure 1). The amount of injection pressure depends on the reservoir pressure, the geological properties of the injection site, and the flow rate of the injection. After obtaining the injection pressure value, one may calculate the size and number of compressor steps. In order to prevent cavitation, acid gas should not enter the two-phase region of the phase diagram during compression. Usually, to the fourth stage of compression (pressure between 3 and 5 MPa), if there is no impurity, dehydration of the acid gas will be complete. In some cases, triethylene glycol or dry desiccants such as silica gel or molecular sieve are used to dehydrate further the acid gas stream (Figure 1) [13].

Choosing the Appropriate Formation for Acid Gas Injection

The three most influential factors in choosing the Figure 3. Exemplary acid gas injection operating conditions showing the compression, dehydration cycle, and injection, with regard to the acid gas phase and hydrate forming conditions [13].

appropriate formation for acid gas injection are the formation ability to contain acid gas within its limits for long periods, the formation injectivity, and the formation favorable rock and fluid interactions with the acid gas. A reasonable and economical distance of injection site from compressors, protection of energy, mineral and groundwater resources during injection, ensuring well integrity and public safety during injection are among other considerations. Deep saline aquifers, depleted hydrocarbon reservoirs, producing sour reservoirs, and coalbed methane reservoirs are good candidates for acid gas injection, each with its advantages and disadvantages.

The extent to which a reservoir can successfully retain acid gas for a long time depends on factors such as the reservoir's volume capacity, the condition of the reservoir cap rock, and the wells' condition in the injection site. The amount of reservoir volume selected and the reservoir boundaries should be such that the injected fluid stays in the formation for at least more than the project's forecasted time and does not leak to other formations or the surface. The completely non-ideal solubility and compressibility of acid gas cause complexity in calculating the reservoir's volume capacity for the injection of these gases [1,13]. Due to the difference in acid gas and reservoir's fluid density, a significant amount of injected gas rises and places adjacent to the caprock. Therefore, the caprock must be non-permeable, meaning absolute liquid permeability should be one nanodarcy or less [14]. Determining whether it is possible to inject the desired flow rate into the well in the chosen area is crucial. The injection flow rate is dependent on the properties of the rock (mainly permeability) and fluid (mainly viscosity).

Injectivity tests determine the amount of injectivity [1]. Laboratory tests are performed before injection to ensure that the injected acid gas is compatible with the reservoir's rock and fluid. Failure to conform to the reservoir's rock and fluid can lead to a wide range of formation damages.

Acid Gas Trapping Mechanisms in Geological Formations

So far, four main mechanisms for acid gas storage in geological formations have been proposed and accepted. First, the acid gas displaces the formation's fluid. It then moves upwards due to the buoyancy force to reach the bottom of the caprock (structural trapping, storage immediately after injection). The water, which was replaced initially by acid gas, tends to return to its original position as the acid gas moves upward, during which some residual gas in the pores is trapped and stored due to the hysteresis phenomenon (the residual gas mechanism). Acid gas also tends to dissolve in the formation water permanently (solubility mechanism). Finally, on a geologic time scale, due to the acid gas reaction with the reservoir's rock and fluid and formation of new minerals, acid gas is permanently trapped and stored (mineral trapping mechanism) [2].

Conclusions

Due to the many problems of sulfur recovery chemical processes discussed and the economic unattractiveness of these methods, as well as the limited daily conversion capacity of biological processes, the practical and attractive solution in economic and environmental terms is the injection of acid gases into the geological formations. It will protect the environment against the release of toxic and greenhouse gases and provides new opportunities for enhanced oil recovery. Before injecting acid gas into the formation, it is necessary to analyze the caprock sealing ability, formation injectivity, phase behavior, and interaction of acid gas with reservoir rock and fluid in the laboratory. Due to the different corrosive nature of acid gases, routine core flood laboratory setups do not apply to acid gas studies, and unique technical and safety considerations must be taken into account.

References

1. Carroll JJ (2010) Acid gas injection and carbon dioxide sequestration, John Wiley and Sons.
2. Falcao LdSM (2016) Simulation study of acid gas injection into the cherry canyon formation, delaware basin, new mexico, MSc thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, United States of America.
3. H₂S – a growing challenge in the oil & gas industry (2013), Dräger.
4. Seto C, Beliveau D (2000) Reservoir souring in the caroline field, SPE/CERI Gas Technology

- Symposium, Canada.
5. Orr WL (1974) Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of big horn basin paleozoic oils, AAPG bulletin, 58(11): 2295-2318.
 6. Marcano N, Larter S, Snowdon L, Bennett B (2013) An overview of the origin, pathways and controls of H₂S production during thermal recovery operations of heavy and extra-heavy oil, Integration, GeoConvention.
 7. Li Q, Li X, Du L, Liu G, Liu X, Wei N (2012) Potential sites and early opportunities of acid gas reinjection in china, Sour gas and related technologies: 129-142.
 8. Foral AJ, Al-Ubaidi BH, Floyd FM, Leppin D (1995) Evaluation of H₂S scavenger technologies: Topical report, task 55, M.W. Kellogg Company.
 9. Mokhatab S, Poe WA, Mak JY (2019) Chapter 7 - natural gas treating Handbook of natural gas transmission and processing (fourth edition) (pp. 231-269), Gulf Professional Publishing.
 10. Eow JS (2002) Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology, Environmental Progress, 21(3): 143-162.
 11. Mokhatab S, Poe WA, Mak JY (2019) Chapter 8 - sulfur recovery and handling Handbook of natural gas transmission and processing (fourth edition) (pp. 271-305), Gulf Professional Publishing.
 12. Garside M (2020) Global sulfur production by country 2019, <https://www.statista.com/statistics/1031181/sulfur-production-globally-by-country/>.
 13. Bachu S, Gunter WD (2005) Overview of acid-gas injection operations in western canada. In Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K (Eds.), Greenhouse gas control technologies 7 (pp. 443-448), Oxford, Elsevier Science Ltd.
 14. Bennion DB, Thomas E, Bennion DW, Bietz R (1996) Formation screening to minimize permeability impairment associated with acid gas or sour gas injection/disposal, Annual Technical Meeting.