

مقابله با تُردی گوگرد و کنترل اسیدینه محموله‌های گوگرد

نرمین بهرامی آده* و علی اکبری ساعی

پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، مجتمع تحقیقاتی جهاد دانشگاهی

تهران، صندوق پستی: ۱۴۹۴-۱۳۱۴۵

n_bahrami@irdci.ac.ir

چکیده

انتشار غبار گوگرد و اسیدی شدن باکتریایی از معضلات بزرگ در مناطق تولید و صادرات گوگرد محسوب می‌شود. یک راه حل مؤثر به منظور تولید گوگرد تجارتي با شکنندگی کمتر، حفظ محتوای گوگرد پلیمری در فرآورده است. همچنین برای ارایه یک محصول استاندارد، باید از تشکیل اسید در محموله‌های گوگرد جلوگیری شود. این عمل با به کارگیری عوامل ضد باکتریایی و نمک‌های معدنی که از فعالیت باکتری‌های اکسید کننده جلوگیری می‌کنند، قابل انجام است.

مقدمه

گوگرد به عنوان یکی از ارزان‌ترین مواد خام جهان شناخته شده است، چرا که تولید افزاینده نفت و گاز، به افزایش تولید گوگرد نیز منجر می‌شود. گوگرد نقش محوری در بسیاری از صنایع به ویژه تولید کودهای شیمیایی و اسید سولفوریک بازی می‌کند. امروزه بدون کودهای شیمیایی، طیف وسیعی از جمعیت جهان گرسنه خواهند ماند و بدون اسید سولفوریک، بخش‌های مهم اقتصادی دچار رکود می‌شوند. گوگرد، برخلاف ظاهر زیبایش مانند اغلب مواد شیمیایی می‌تواند خطرناک باشد. پخش غبار گوگرد، انتشار H_2S ، اسیدی شدن محیط و ایجاد خوردگی، از جمله معضلات اساسی گوگرد به شمار می‌روند.

در این مقاله سعی می‌شود با بحث در مورد برخی مسائل برجسته شیمی گوگرد، زمینه توسعه دانش جابجایی و نگهداری از گوگرد، فراهم شود.

تأثیر محتوای گوگرد پلیمری بر کیفیت

گوگرد

برای بررسی اثر محتوای گوگرد پلیمری بر میزان سفتی فرآورده تجارتي گوگرد، H_2S باقیمانده در گوگرد و روش جامد سازی گوگرد مذاب، اهمیت ویژه ای دارد.

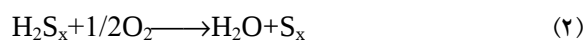
واژه های کلیدی

تُردی گوگرد،
اسیدینه،
گوگرد پلیمری،
تیوباسیل

می‌دهند که H_2S از طریق اکسایش، به SO_2 و گوگرد تبدیل می‌شود. اگر واکنش (۳) به میزان قابل توجهی انجام شود، مقدار H_2S باقیمانده که باید به کوره هدایت شود به حداقل خواهد رسید.

در این آزمایش‌ها، از موازنه جرم تمام گونه‌های گوگردی موجود، معلوم می‌شود که حدود ۳۰ الی ۴۰ درصد H_2S مازادی که از ابتدا در مایع گوگرد حضور داشت، به گوگرد تبدیل شده است. تنها توضیح برای نتایج حاصل، این است که تبدیل H_2S به گوگرد از طریق اکسایش در فاز گوگرد مایع انجام می‌شود، یعنی واکنش (۵) که در آن H_2S (یا H_2S_x) و O_2 محلول دخالت دارند و همین واکنش است که موجب کاهش H_2S می‌شود [۲].

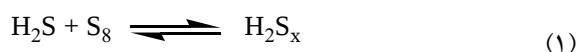
همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود حضور H_2S_x در گوگرد اجتناب ناپذیر است، بنابراین H_2S_x نیز همانند H_2S اکسید می‌شود. اما محصول اکسایش H_2S_x به جای S_x ، S_8 است:



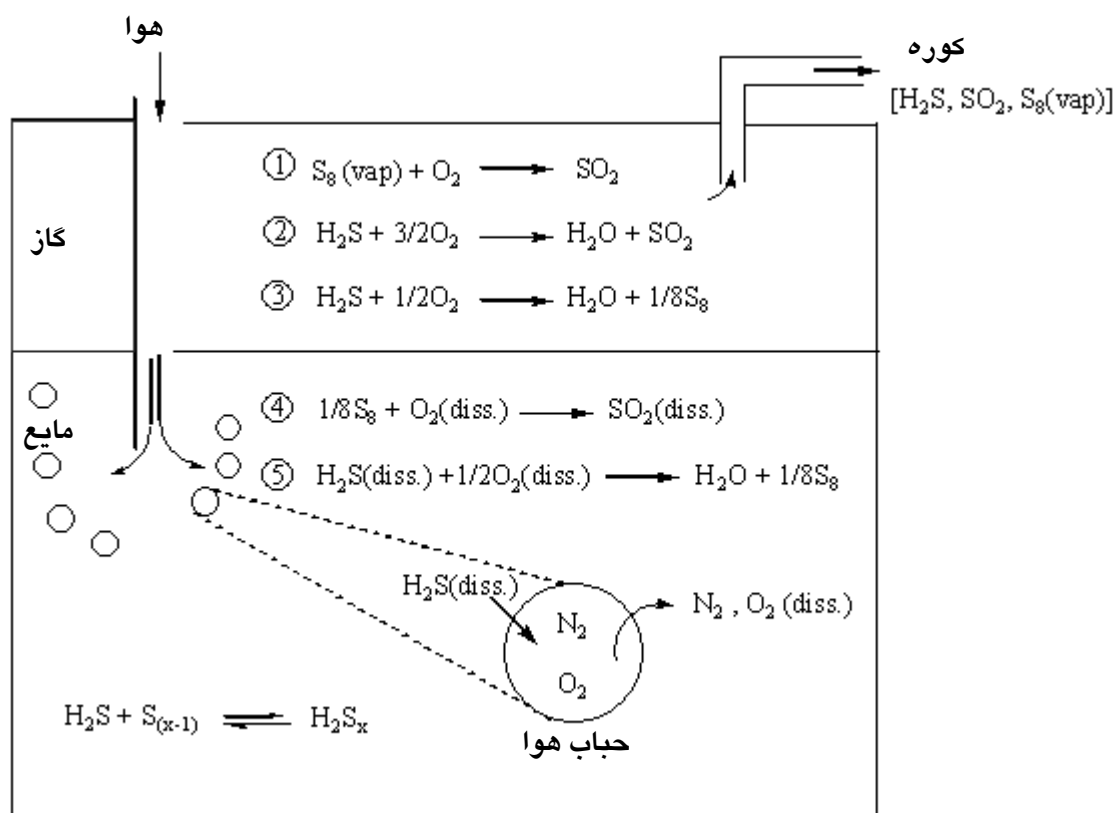
این واکنش به دلیل ایجاد S_x از اهمیت بیشتری برخوردار است. S_x ، شکل پلیمری گوگرد است که از زنجیرهای بلند اتم‌های گوگرد تشکیل شده است. این شکل گوگرد، توجه روز افزونی را به دلیل داشتن قدرت مکانیکی بالا، به خود جلب کرده است (جدول ۱). این خاصیت، اساس مولکولی دارد، اتصال بین آرایه‌های هم‌شکل مولکولهای S_8 در بلور (که اصطلاحاً به inter-twine معروف است) زنجیره‌های پلیمری را ایجاد می‌کند. بنابراین وقتی صفحات گوگرد تحت فشارهای مکانیکی قرار می‌گیرند، خرد یا قطعه قطعه نمی‌شوند. چنانچه گوگرد به وسیله هوا، در دمای تقریبی ۱۴۰ درجه سلسیوس گاززدایی شود، حاوی ۲ تا ۵ درصد وزنی گوگرد پلیمری خواهد بود. اگر گوگرد به طور تصادفی با یک آمین آلوده شود، میزان گوگرد پلیمری به طور بسیار چشمگیری

باقیمانده H_2S در گوگرد مذاب و جامد

گوگرد مذاب تولید شده در طی فرایند کلاوس^۱، حاوی ۴۰۰-۱۵۰ ppmw سولفید هیدروژن باقیمانده است که به دو شکل H_2S محلول و H_2S_x وجود دارد و گونه H_2S_x آن با گوگرد در تعادل است:



تعادل $H_2S/S_8/H_2S_x$ یک تعادل موقت است، به همین دلیل این عامل احتمالاً تأثیر مستقیم بر ترد بودن گوگرد جامد دارد. مقدار زیاد H_2S (۴۰۰ ppmw) می‌تواند خطرات جدی فراهم کند و در فضاهای بسته کشنده باشد. این مشکل در طول زمان به عنوان یک موضوع بسیار مهم در جابجایی گوگرد جامد شناخته شده است، به طوری که در واحدهای تولید کننده گوگرد جامد در کانادا و اروپا، تجهیزات گاززدایی گوگرد احداث شده تا میزان H_2S باقیمانده به کمتر از ۱۰ ppmw برسد. روش‌های زیادی برای گاززدایی موجود است اما مهمترین آنها روشی است که طی آن گوگرد در تماس با هوا قرار می‌گیرد [۱]. در این روش H_2S از طریق اکسایش، جداسازی می‌شود (شکل ۱). H_2S به دو شکل محلول و ترکیب با گوگرد، یعنی به صورت H_2S_x ، در گوگرد مایع وجود دارد. H_2S_x در واقع گوگرد پلیمری است که در دو سر زنجیر، H_2S به آن متصل است. H_2S_x به دلیل بالا بودن وزن مولکولی، بر خلاف H_2S ، با اسپری جدا نمی‌شود. H_2S ، H_2S_x و گوگرد با هم در تعادل هستند. مقدار هر یک از گونه‌ها به غلظت نسبی H_2S و S_8 و همچنین به دما و فشار سیستم بستگی دارد. همان گونه که به وسیله حباب در شکل ۱ نشان داده شده است، زدودن H_2S از فاز مایع و انتقال آن به فاز گاز در طی گاززدایی با هوا، نیاز به انتقال جرم H_2S به حباب و بردن حباب هوا به فضای سطحی دارد. به نظر می‌رسد که O_2 محلول در گوگرد مایع، یک نقش کلیدی در گاززدایی گوگرد بازی می‌کند. در شکل ۱، معادلات (۲) و (۳) نشان



شکل ۱- گاز زدایی گوگرد مایع با هوا

جدول ۱- مقایسه محتوای S_x و قدرت مکانیکی گوگرد پس از گاززدایی

محتوای گوگرد پلیمری (wt%)	فشار لازم برای شکست نمونه (psi)
۴/۰	۲۷۴۶
۳/۵	۱۷۵۸
۲/۴	۳۱۳۵
۱/۹	۱۸۹۲
۰	۸۳۳
۰	۷۲۹

کلاوس، تولید گوگرد با یک ته رنگ سبز- آبی است و از طرفی محصول به هنگام جامد شدن، بسیار ترد و شکننده می‌باشد. در جدول ۲ داده‌های بازتشکیل سریع^۱ گوگرد پلیمری پس از حذف آمین مورفولین، نشان داده شده است.

کاهش می‌یابد. این امر همیشه در روش کلاوس امکان‌پذیر است، چرا که واحدهایی که H_2S را از ابتدای خط دریافت می‌کنند، از محلولهای آمینی برای جداسازی H_2S استفاده می‌کنند. نشانه بارز رسوب آمین ناخواسته به داخل تجهیزات

جدول ۲- تشکیل مجدد گوگرد پلیمری پس از گاززدایی

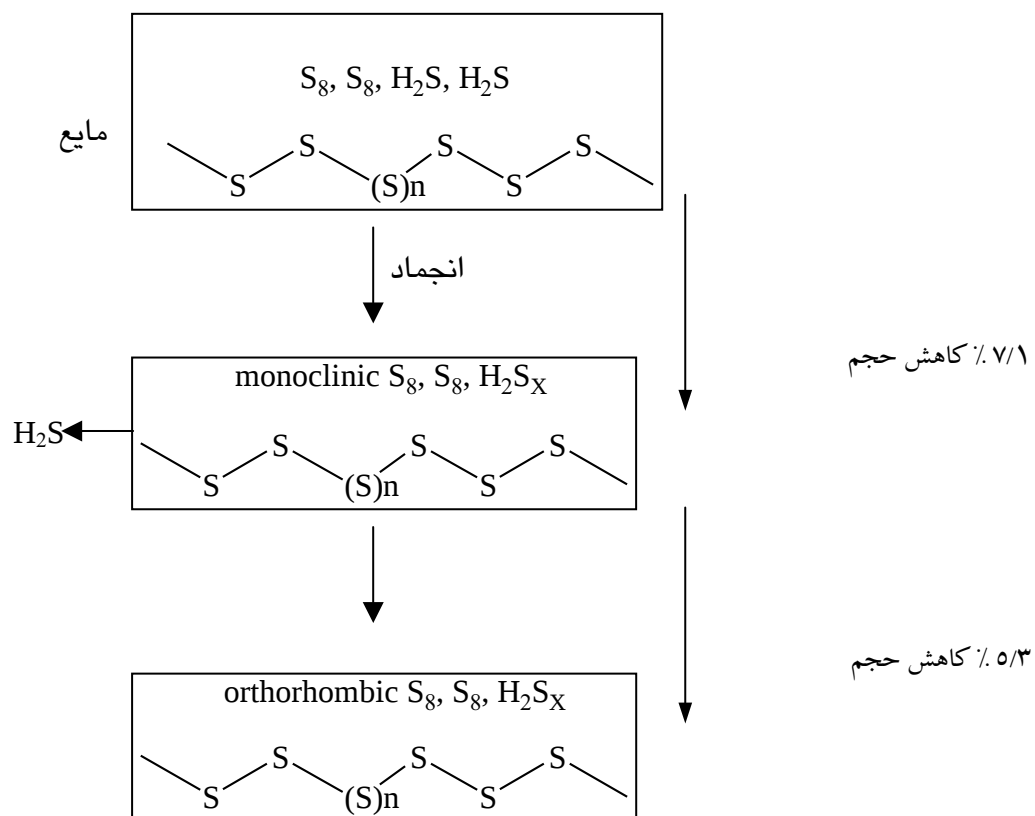
درصد وزنی گوگرد پلیمری (با حذف مورفولین)	درصد وزنی گوگرد پلیمری (بدون حذف مورفولین)	زمان پس از گاززدایی (ساعت)
۰	۰	۰/۰
۰/۷۸	۰	۰/۳
۵/۵	۰	۱
۵/۵	۰/۰۶	۵
۵/۵	۰/۱۰	۲۴
۵/۵	۵/۰۹	۷۲

جامدسازی گوگرد مذاب گاززدایی شده

به دلیل حجم وسیع تکنولوژی های گاززدایی، گوگرد مذاب تجارتي را امروزه می توان با محتوای H_2S کمتر از ۱۰ ppmw تولید کرد. در تمام موارد، عمده ۱۰ ppmw باقیمانده به شکل H_2S_x است. چرا که این شکل، نسبت به H_2S ، از گوگرد مذاب مشکل تر زدوده می شود.

گوگرد عمدتاً به صورت مولکول های آشنای تاجی شکل S_8 است اما مقادیر قابل توجهی هم به صورت S_x یا گوگرد پلیمری، و S_7 وجود دارد (شکل ۲). از آنجا که طی فرایند جامدسازی، آرایش منظمی از همه اشکال مولکولی در شبکه

جامد کردن گوگرد مذاب حاصل از فرایند کلاوس



(کاهش حجم به دلیل تغییر در اشکال بلوری که نتیجه آن خرد شدن و کاهش قدرت مکانیکی است.)

شکل ۲- عوامل فیزیکی مؤثر بر تدری گوگرد

بلور تشکیل می‌شود، حضور آلتروپ‌های مختلف گوگرد که اندازه‌های مولکولی گوناگونی دارند، با تداخل در نحوه قرارگیری همدیگر در شبکه، موجب به هم ریختگی آرایه‌های بلوری می‌شوند.

همانطور که قبلاً ذکر شد گوگرد پلیمری، قدرت مکانیکی گوگرد جامد را به میزان قابل توجهی بهینه می‌کند، با این وجود از آنجا که ساختارهای بلوری S_x و S_7 هر دو به شکل پایدارتر S_8 تبدیل می‌شوند، این تبدیل باعث جابه‌جایی‌هایی^۱ در ساختار بلوری شده، مقدمات فشار مکانیکی و نقص در ساختار بلوری فراهم می‌شود. نکته مهم اینجاست که نیم عمر پلیمر S_x ، آنقدر زیاد است که می‌تواند شکنندگی فرآورده را برای ماه‌ها کنترل کند. بنابراین به کارگیری گوگرد به روشی که محتوای پلیمر در هر دو حالت مذاب و جامد همچنان حفظ شود، خیلی مهم است. جزئیات بیشتر پیرامون این مسئله، خیلی کوتاه ارایه می‌شود.

احتمالاً مهمترین مفهوم جامد کردن گوگرد این است که ابتدا گوگرد برای تولید مولکول‌های S_8 در یک آرایه بلوری مونوکلینیک، جامد شود (شکل ۲). گوگرد مونوکلینیک که یک ظاهر نسبتاً شفاف دارد، طی ۲۴ ساعت به آرایش پایدارتر ارتورمبیک تبدیل می‌شود، که این تبدیل با کاهش حجم ۵/۳ درصدی روبروست. این پدیده از طریق توسعه نواحی زرد مات که رنگ گوگرد ارتورمبیک است، در میان جامد شفاف اولیه، در طی یک ساعت از شروع جامد شدن و یا حتی پس از آن قابل رؤیت است. پدیده کاهش حجم با توسعه ترک‌ها و شکاف‌ها بیشتر خود نمایی می‌کند چرا که به از هم پاشیدن جامد، کمک می‌کند. همانطور که انتظار می‌رود این ترک‌ها به صورت ملموس‌تری در قطعات بزرگتر گوگرد توسعه می‌یابند. در برخی موارد مشاهده شده است که گوگرد در اثر فشارهایی که از میان جامد آزاد می‌شود دچار ترک می‌شود.

نتیجه این فرایند، تولید گوگرد جامدی است که در برابر فشردگی، ضعیف و ترد است. گرچه از تبدیل مونوکلینیک-ارتورمبیک نمی‌توان جلوگیری کرد، اما این مسئله بسیار مهم است که محتوای پلیمر، تا حد ممکن حفظ شود تا تردی ذاتی گوگرد جامد به حداقل برسد.

طریقه جامد شدن گوگرد از دو جنبه اثر مهمی روی محتوای پلیمر دارد: سرعت سرد شدن گوگرد و دمایی که در آن، گوگرد متبلور شده، فوراً ذخیره می‌شود. همانطور که از شکل ۳ پیداست، سرعت سرد شدن، یک عامل مهم است، به طوری که گوگردی که سریعاً سرد می‌شود. بیش از ۹۰٪ محتوای پلیمرش را حفظ می‌کند در عوض گوگردی که به کندی طی دو ساعت متبلور می‌شود، تقریباً ۶۵٪ از محتوای پلیمر آن را از دست می‌دهد. همچنین نگهداری دراز مدت گوگرد باعث کاهش هر چه بیشتر محتوای پلیمری می‌شود. توجه به این نکته جالب است که گوگرد جامدی که ۷۲ ساعت در ۲۰ درجه سلسیوس نگهداری شده باشد، نسبت به گوگرد جامدی که در همین مدت در بالاتر از ۲۰ درجه سلسیوس نگهداری می‌شود، عمده محتوای پلیمری خود را حفظ می‌کند (البته در شکل ۳ نشان داده نشده است)، زیرا مولکول‌های پلیمری دارای وزن مولکولی بالا و احتمالاً بسیار پیچ و تاب‌دار، دارای حرکت گرمایی محدودی هستند و این امر تشکیل مولکول‌های S_8 را محدود می‌کند. چنانچه گوگرد در بالای ۹۰ درجه سلسیوس برای ۲ ساعت نگهداری شود، تمام محتوای پلیمری آن از بین خواهد رفت. حتی در دمای پایین‌تر از ۷۰ درجه سلسیوس هم عمده محتوای پلیمری طی ۶ ساعت، کاهش می‌یابد.

بنابراین گوگردی که تازه جامد شده است، هنگامی که روی نوار نقاله قرار دارد و به سوی تل‌های بزرگ یا محفظه‌های^۳ ذخیره در حرکت است، اگر داغ باشد، عمده

2. Pile
3. Bins

1. Dislocations

استفاده از سدیم لوریل سولفات، عامل ضد باکتری

برهم کنش گوگرد با یک بیوساید^۳ هم در یک انبار و هم در طی حمل و نقل، با حذف باکتری ها می‌تواند از گسترش اسیدیتة در تودة گوگرد جلوگیری کند. بیوسایدی که کارآیی و اثرش در کاربردهای تجارتی به اثبات رسیده است، سدیم لوریل سولفات (SLS) است. SLS در بسیاری از فرآورده‌های تجارتی خانگی مانند خمیر دندان و شامپوی مو، وجود دارد و می‌توان آن را به صورت محلول آبی به گوگرد افزود. SLS با حمله به غشای سلولی ارگانیزم، تیوباسیلی را می‌کشد. برای حمل و نقل دریایی، در حین انتقال محموله به کشتی با تسمه نقاله، SLS روی گوگرد اسپری می‌شود. این روش از ۱۹۹۷ میلادی در تأسیسات بارگیری در ونکور کانادا استفاده شده است و معضل گوگرد اسیدی در آن کشور برای محموله‌های گوگرد حذف شده است.

با وجود به کارگیری موفق SLS، رعایت برخی احتیاط‌ها لازم به نظر می‌رسد. وقتی گوگرد انباری را جابه‌جا می‌کنند، مثلاً در طی بارگیری گوگرد به کشتی یا هنگام تخلیه گوگرد در بندر مقصد، خرد شدن مقادیر کمی از ذرات گوگرد اجتناب‌ناپذیر است که این امر موجب ایجاد سطوح باز می‌شود و آنگاه مستقیماً هدف حملات باکتری ها قرار می‌گیرند. بنابراین سطوح گوگردی که با SLS پوشیده نباشد، از باکتری‌هایی که در گوشه کنارهای یک ترمینال گوگرد موجود است، انباشته خواهند شد. افزودن مجدد SLS به گوگردی که تا اندازه‌ای دچار خردایش شده باشد، مفید است. در صورتی که تجهیزات بندر از هجوم تیوباسیلی در امان نباشند (سناریوی بسیار نامطلوبی که سالهاست چنین مناطقی با آن دست به گریبان هستند) ازدحام باکتری ها روی سطوح تازه، دوباره اتفاق خواهد افتاد و در نتیجه اسیدی شدن گوگرد رخ می‌دهد. در صورتی که مشتری مراقب این امر نباشد که احتمال حمله مجدد باکتری‌ها روی سطوح بی‌حفاظ ذرات

محتوای پلیمرش را از دست خواهد داد. مسلماً این امر برای گوگرد واقع در بخش مرکزی یک تودة گوگردی محتمل‌تر خواهد بود، چرا که گوگرد ذاتاً عایق بسیار خوبی است و در نتیجه بخش درونی توده به کندی سرد می‌شود، این امر به خصوص در مورد گوگرد ورقه‌ای^۱ که به اشکال کلفت و کوتاه (Chunk) هستند، صادق است، چرا که این اشکال گوگرد کندتر از ذرات کوچک گوگرد سرد می‌شوند. تفسیر شیمیایی حذف محتوای پلیمر در دمای بالا به این صورت است که مولکول‌های پلیمر در داخل ساختار بلوری حرکت بند بند^۲ وسیعتری دارند. به وضوح، اگر بنا باشد محتوای پلیمر حفظ شود، سرد کردن سریع گوگرد پس از انجماد، امر مهمی است [۱].

کنترل اسیدیتة در گوگرد جامد

مطابق بحث ارایه شده، واضح است که در فرایند کلاوس، گوگرد جامدی تشکیل می‌شود که فقط مقادیر ناچیزی H_2S دارد و تمایل کمی برای تشکیل غبار نشان می‌دهد. نتیجه این امر عرضه یک محصول تمیز است. اما اگر برای حفظ فرآورده، اقدامات احتیاطی در نظر گرفته نشود، در مراحل بعدی مشکلاتی همچون اسیدی شدن باکتریایی پیش خواهد آمد.

معلوم شده است که باکتری‌های موجود در طبیعت، اکسیدانهای تیوباسیلی، که بخشی از چرخة گوگرد در طبیعت را تشکیل می‌دهند، با حمله به گوگرد انباری و با ایجاد اسید سولفوریک، باعث اسیدی شدن محیط می‌شوند. این باکتری‌ها در سراسر دنیا پراکنده‌اند و در صورت مساعد بودن شرایط، هر جا که گوگرد عنصری وجود داشته باشد، تکثیر و تجمع پیدا می‌کنند. این باکتری‌های هوازی در ۲۰ تا ۳۵ درجه سلسیوس رشد می‌کنند و اگر جلوی رشد آنها گرفته نشود، گوگرد را به حدی اسیدی می‌کنند که ذوب مجدد و استفاده از آن دچار مشکلاتی می‌شود.

1. Slated
2. Segmental Motion

فعالیت ضد میکروبی خود را، حین تماس با گوگرد مرطوب، برای حداقل یک ماه حفظ کنند. در حالات بهتر، این مدت می تواند تا شش ماه هم برسد. واکنشگر ضد میکروبی باید ترجیحاً ارزان و غیر فرار بوده باعث تغییر حالت گوگرد نشود، زیرا در غیر این صورت، دیگر سودمندی لازم را ندارد. در میان عوامل ضد میکروبی، مواد سورفکتانت، ترجیحاً سورفکتانت های کاتیونی، ترکیبات چهارتایی آمونیم و ترکیبات حلقوی آلکیل آمونیم، آمین های چرب و آمین استات ها، آلدئیدهایی مانند فرمالدئید، گلو تار آلدئید، استالدهید و گلی اُکسال، و بازهایی مانند آمونیاک و سدیم هیدروکسید قرار دارند.

ترکیبات چهارتایی آمونیم به دلیل اثر بخشی بسیار خوب، سمیت کم برای موجودات عالی، عاری بودن از فلزات، سازگاری با محیط زیست و سازگاری با گوگرد برای مصارف کشاورزی و صنعتی، ارجحیت دارند. همچنین این مواد به خوبی با ذرات گوگرد پیوند برقرار کرده و با آبی که از گوگرد جدا می شود همراه نیستند.

ترکیبات چهارتایی آمونیم به طور گسترده ای به عنوان آفت کش^۳ و گندزدا^۴ مورد استفاده قرار می گیرند. یک دسته از این ترکیبات با فرمول عمومی زیر نمایش داده می شوند:



که در آن چهار گروه R مستقلاً هر کدام یک رادیکال آلکیل، آراکیل یا آریل هستند. X می تواند هر آنیون نمکی مناسب مانند یون کلرید باشد. یون چهارتایی آمونیم باید حداقل دارای یک گروه آلکیل ۱۲ کربنه باشد تا از خود فعالیت ضد باکتریایی نشان دهد. شرکت آلکیل های سنگین تر در ساختار این ترکیب، موجب بیشتر شدن فعالیت بیوسایدی آن می شود.

گوگردی، که حالا خیلی ریز هستند، وجود دارد، تمام احتیاط های اعمال شده در محل تولید گوگرد و بندر مقصد، جایی که محموله تخلیه می شود، بی فایده خواهد بود.

معمولاً، گوگرد گرانبهای صادراتی باید از نظر ناخالصی ها از کیفیت ویژه ای برخوردار شده باشد (جدول ۳). از آنجایی که میزان کربن باید در حد ۲۵۰ ppmw باشد، افزودن پی در پی SLS در مراحل مختلف (که حاوی تقریباً ۸۰٪ کربن است)، باعث افزایش محتوای کربن خواهد شد. خوشبختانه، SLS موجب تشکیل ترکیبات نامحلول گوگرد- کربن (کارسول^۱) در طی ذوب مجدد نمی شود (حداقل تا سطح ۲۵۰ ppmw)، بنابراین کاربرد بیشتر SLS در بندر مقصد محدود نیست [۴].

روش صنعتی میلر^۲ برای جلوگیری از تشکیل اسید در انبار

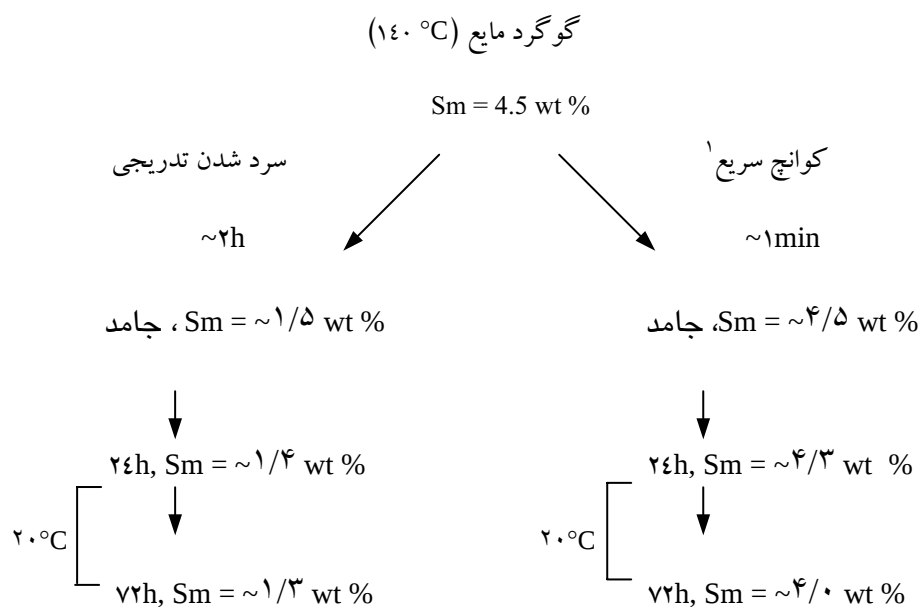
برخی از فرایندهای تجاری تولید گوگرد شامل مرحله ای است که در آن قطرات گوگرد مذاب به داخل آب ریخته شده و به این ترتیب سرد و جامد می شوند. اسید سولفوریک حاصل از دانه های گوگرد مرطوب، برای خریداران نامطلوب است و به دلیل اسیدیته بالا، محموله برگردانده شده یا اینکه به قیمت پائینی خریداری می شود.

در روش میلر، از طریق واکنش دادن یک عامل ضد میکروبی با دانه های گوگرد، از اسیدی شدن آن در حین عمل ذخیره سازی جلوگیری به عمل می آید. این عوامل، واکنشگرهایی هستند که در تماس با گوگرد پایدار بوده، میکروارگانیسم های اکسید کننده گوگرد را می کشند و یا رشد آنها را به تأخیر می اندازند و بنابراین مانع اسیدی شدن گوگرد مرطوب می شوند.

پایداری در این جا بدین معنی است که این واکنشگرها،

3. Biocide
4. Disinfectant

1. Carsul
2. Alex. E. Miller



شکل ۳- محتوای گوگرد پلیمری در گوگرد مایع و جامد

جدول ۳- کیفیت فرآورده گوگرد (مبنا، حداقل ۹۹/۹۰٪ وزن خشک است)

اثرات نامطلوب	میزان ناخالصی در فرآورده صادراتی کانادا	نوع ناخالصی
مسدود کننده صافی و نازل ^۲ در حین انتقال به واحد اسید	۵۰۰ ppmw	خاکستر
تشکیل کارسول، انسداد	۲۵۰ ppmw	کربن
مسمومیت، بوی بد	۰-۳۰ ppmw	H ₂ S باقیمانده
مسمومیت در کود و غیره	۰/۲۵ ppmw	آرسنیک
مقاومت محدود در کود	۱،۰۰ ppmw	سلنیم
اثری مشاهده نشده است	۱،۰۰ ppmw	تلوریم
خوردگی گوگرد مرطوب، اسیدی شدن میکروبیولوژی	۱۰۰۰۰ ppm (٪۱)	آب
		معیارهای متداول
خوردگی، نیاز به آهک برای خنثی سازی، انسداد صافی	۰/۰۱٪ وزنی <	اسیدیته (H ₂ SO ₄)
تشکیل VOCl ₃ (فرار) در فرایند مجاورتی تهیه اسید سولفوریک	۵۰ ppmw <	کلرید

1. Quick Quench

2. Nozzle

رود. این عمل به توقف رشد متمرکز باکتری منجر می‌شود. شبیه‌سازیهای آزمایشگاهی نشان داده‌اند که در محیط‌های با قدرت یونی بالا، اجتماع تیوباسیل‌ها، محلول‌های حاوی گوگرد و گوگرد جامد ذخیره شده زیر آب را نیز اسیدی نمی‌کنند.

حفاظت گوگرد در مقابل اسیدی شدن بیولوژیکی، از طریق پوشاندن آن در زیرزمین نیز انجام می‌شود. به نظر می‌رسد که این روش ذخیره‌سازی در نواحی سرد از جذابیت خاصی برخوردار باشد، چرا که رشد تیوباسیلی در دماهای نزدیک به انجماد متوقف می‌شود. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که در مناطق منجمد، چنانچه گوگرد تا جای ممکن در زیرزمین دفن شود، از اسیدی شدن آن جداً پیشگیری خواهد شد [۳].

نتیجه‌گیری

گوگرد پلیمری باعث افزایش قدرت مکانیکی گوگرد جامد می‌شود و از ایجاد غبار جلوگیری می‌کند. از روش‌های کار آمد برای حفظ گوگرد پلیمری، سرد کردن گوگرد بلافاصله پس از جامد شدن آن است. مسئله مهم دیگر در زمینه آلودگی گوگرد، اسیدی کردن محیط است. با به‌کارگیری عوامل ضد میکروبی مانند SLS و ترکیبات چهارتایی آمونیم می‌توان از فعالیت تیوباسیل‌هایی که عامل اسیدیته گوگرد هستند جلوگیری کرد. یک روش جدیدتر، استفاده از نمک‌های معدنی روی سطوح گوگرد انباری است.

دسته دیگری از ترکیبات چهارتایی آمونیم که برای استفاده در این روش سودمند هستند، از ترکیباتی تشکیل شده‌اند که نیتروژن چهارظرفیتی درون حلقه قرار دارد و یک رادیکال آلی به اتم نیتروژن وصل است، مانند لوریل پیریدینیوم کلرید و هگزادسیل پیریدینیوم کلرید [۵].

مقابله با اسیدی شدن خاک

با هدف ایجاد راه حل‌های پاک‌تر از نظر زیست محیطی، شرکت EniTecnologie پدیده‌ای را شناسایی کرده است که نوید کاهش چشمگیری برای خطرات ناشی از تولید اسید حاصل از بلوک‌های گوگرد را می‌دهد.

باکتری تیوباسیلی می‌تواند در بسیاری از شرایط متنوع طبیعی مانند خاک، پیرامون آب‌ها، حوضچه‌های اسیدی و حوزه‌های آتشفشانی، گوگرد را اکسید کند. اما باید توجه داشت که این باکتری نسبت به محیط‌هایی که در عین اسیدی بودن، قدرت یونی بالایی نیز دارند، حساس است و چون این شرایط در طبیعت مهیا نیست بنابراین همواره شاهد فعالیت بلامانع باکتری تیوباسیلی در طبیعت هستیم. این اثرات ممانعت کننده محیط‌های شور در آزمایشگاه‌های EniTecnologie در رم، مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. این آزمایشات روی نمونه‌های کوچکی از گوگرد انجام شد که در معرض شرایط محیطی قرار داشتند. برای جلوگیری از تخریب توده گوگرد و کنترل اسیدیته آن، در EniTecnologie یک روش کارا و ارزان ابداع شده است. بر اساس این روش، نمک‌های معدنی روی سطح گوگرد انباری قرار می‌گیرند تا قدرت یونی بالا

منابع

- [1] P. Clark, *A review of solid sulphur technology, Part I*, Sulphur, Vol. 277, 2001.
- [2] Alberta Sulphur Research Ltd., Core Research Program, C/O Chemistry Dept., University of Calgary, Alberta, Canada, 2000/2001.
- [3] F. Crescenzi, A. Crisari, F. De Ferra and A. Nardella, *Long term storage*, EniTecnologie: Tpoint 3, 2004.
- [4] P. Clark, *A Review of Solid Sulphur Technology, Part II*, Sulphur, Vol. 280, 2002.
- [5] A.E. Miller, *Reduced Acid Buildup in Moist Sulfur During Storage*, US. Patent No. 5041275, 1991.

کنترل افت صافی سیالات حفاری پایه آبی در دمای بالا

محمد سلیمانی و علیرضا مرتضوی

مرکز مطالعات اکتشاف و تولید، پژوهشگاه صنعت نفت

soleymanim@ripi.ir

چکیده

آزمایشات انجام گرفته بر روی پلیمرهای مصنوعی نشان می‌دهند که این نوع پلیمرها می‌توانند افت صافی را در دمای بالا (400°F) برای گل‌های حفاری آزمایشگاهی (آب نمک اشباع بدون خاک رس) و همچنین گل‌های سرچاهی (کم جامد آلوده شده با کنده‌های حفاری و نمک‌های سدیم و کلسیم) کنترل کنند. افت صافی برای این نوع از گل‌ها در دمای 400°F و در فشار بالا و در حضور پلیمر نوع سولفوناتی بایستی کمتر از ۱۵ میلی لیتر در ۳۰ دقیقه باشد. علاوه بر آزمایش‌های انجام شده در آزمایشگاه، از این پلیمرها در دو چاه دریایی با دمای 400°F که حاوی لایه‌ها نمکی سدیمی و کلسیمی بودند استفاده شد که نتایج مطلوبی به دست آمد. گل‌های پتاسیمی با وزن ۱۸ پوند بر گالن مداوا شده با پلیمر نشان داد که در برابر حرارت و مواد جامد و سیمان کاملاً مقاوم و پایدار می‌شد.

مقدمه

مواد افزودنی نوع گل‌های پایه آبی نیز که در چاه‌های گرم و عمیق مورد استفاده قرار می‌گیرند با محدودیت مواجه می‌شوند. این مشکل زمانی تشدید می‌شود که گل در تماس با آلاینده‌هایی از قبیل خرده‌های حفاری و نمک‌های سدیمی و کلسیمی باشد. بنابراین نیاز به ماده‌ای که بتواند این محدودیت‌ها را از بین برده و مشکلات را مرتفع سازد، محسوس است. برای غلبه بر مشکلات حفاری در چنین چاه‌هایی و نیز جلوگیری از آلوده شدن گل در برابر آلاینده‌ها از کوپلیمر مصنوعی سولفونات استفاده می‌شود، که هم بر عملکرد رئولوژیکی گل تاثیر گذاشته و هم افت صافی تحت شرایط چاه را کنترل می‌کنند.

افت صافی گل حفاری

گل حفاری از مهمترین عواملی است که بر هزینه‌های حفاری تاثیر دارد، بنابراین برای جلوگیری از افزایش هزینه، گل را باید طوری طراحی کرد که با شرایط دما و فشار سازگار بوده و با افزایش عمق و زیاد شدن دما و فشار چاه، خواص رئولوژیکی و افت صافی آن تغییر نکرده و پایدار بماند. افت صافی سیالات حفاری اصطلاحاً به ورود فاز مایع درون سازند و ایجاد اندود در روی دیواره توسط فاز جامد اطلاق می‌شود. عوامل دیگری مانند خرده‌های حفاری، سیمان، آب‌های موجود در سازند با ترکیبات نمکی و اسیدی باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی گل می‌شوند، البته تاثیر این آلودگی‌ها در دما و فشار پایین چندان زیاد نبوده و می‌توان با افزودنی‌هایی، تاثیر آنها را تا حد مطلوبی کاهش داد. در دما و فشار بالا، حفظ پایداری خواص رئولوژیکی آسان نیست و در حقیقت دما یکی از عوامل آلوده کننده گل می‌باشد. بنابراین طراحی نوع گل سازگار با این شرایط بسیار حائز اهمیت است. با کنترل افت صافی، می‌توان در لایه‌های نفوذپذیر، از افزایش

واژه‌های کلیدی

چاه‌های حفاری،
سیالات حفاری،
خواص رئولوژی،
پلیمر حفاری،
آلودگی سیالات حفاری

دو گروه عمده یعنی وینیل و اکریل آمید برای کاهش افت صافی مفید می باشند. به منظور تحمل در برابر کلسیم و سایر یون های دو ظرفیتی، گروه های اکریل آمید بایستی به منظور جلوگیری از صابونی شدن در قلیائیت زیاد سیالات حفاری، محافظت شوند. مولکول بایستی دارای زنجیر طولانی یا وزن مولکولی بالا بوده که بتواند ذرات جامد را پوشش داده یا پلی روی آنها ایجاد کند. لذا از پلیمرهای مصنوعی وینیل سولفونات وینیل آمید با وزن مولکولی ۷۵۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰۰ به همین منظور استفاده می شود. در این ماده، گروه های آمید و استحکام وینیل با گروه های عمده غیرصابونی تکمیل می شود. گروه های سولفوناتی با قدرت و تراکم باری قوی به پلیمر اجازه می دهد که کاتیون های دوظرفیتی را محدوده ساخته و به عنوان پایدار کننده خواص رئولوژیکی به کار رود (جدول ۲). هیچ نوع پلیمر مصنوعی دیگری با چنین خاصیت دوگانه، به ویژه در حفاری چاه های گرم و در حضور نمک های غیر محلول شناخته شده نیست. کوپلیمر استایرن در محیط های گرم، از انعقاد خاک های رس جلوگیری کرده ولی افت صافی را کنترل نمی کند [۲].

بررسی آزمایشگاهی

پایداری حرارتی در گل های نمکی

برای بررسی این خاصیت در آزمایشگاه، گل حفاری با آب نمک اشباع و بدون خاک رس با ترکیبات زیر تهیه شد که شرایط آزمایش و خواص رئولوژیکی و افت صافی API اندازه گیری شده که در جدول ۳ مشاهده می شود.

نشاسته سیب زمینی، ویسکوزیته و افت صافی گل های آب نمک اشباع را تا ۲۰۰ °F کنترل می نماید. در گل حفاری نگهداری شده به حالت سکون در ۲۵۰ °F، علائمی از تجزیه و دگرگونی ویسکازیفایرها و افزایش در افت صافی مشاهده شد. در ۳۰۰ °F، عدم کنترل صافاب و pH پایین، حاکی از تجزیه

ضخامت اندود صافی جلوگیری کرد. با افزایش افت صافی، تنگی چاه، تورم لایه های شیلی و گیرکردن لوله ها و نیز مشکل تعبیر نمودارهای الکتریکی اتفاق می افتد.

کنترل کننده های افت صافی

معروف ترین این مواد، خاک های رس (بنتونیت، آتاپولگایت، سپیولایت) و پلیمرهای طبیعی (نشاسته، لیگنات، PAC و CMC HEC) بوده که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و تاثیر مطلوبی در کنترل افت صافی دارند. از پلیمرهای مصنوعی مانند PHPA^۱ و PA^۲ که عملکرد مطلوب در مکانیزم هایی مانند ساختار اندود صافی، افزایش گرانش، پوشاندن سطح رویی جامدات، واکنش با خاک های رس و نیز ایجاد پل در نواحی نفوذپذیر دارند نیز استفاده می شود [۱]. محدوده مقاومت حرارتی و نیز واکنش در برابر الکترولیت های مختلف در جدول ۱ مشاهده می شود.

کارایی پلیمرها در پایدار نگه داشتن خواص رئولوژیکی و کنترل افت صافی در دمای ۳۵۰ °F کاهش می یابد.

کاهنده صافاب پایدار در برابر الکترولیت ها و درجه حرارت

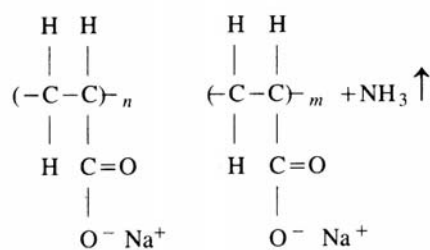
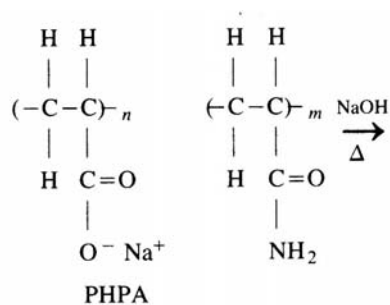
پلیمرهای PHPA و PA تا ۳۵۰ °F پایدار می باشند، استحکام وینیل به ویژه وجود پیوند کربن-کربن در آنها باعث می شود که در برابر درجه حرارت و فرسایش هیدرولیتی مقاومت کنند. این پلیمرها در حضور کاتیون های دوظرفیتی و به دلیل یون های کربوکسیلیت، تحمل محدودی داشته و در حرارت و pH بالا میزان تحمل به سبب هیدرولیز قلیایی گروه های اکریل آمید کاهش می یابد (شکل ۱).

در سیالات آبی اشباع از نمک آب سیال در pH حدود ۷-۸، عمل هیدرولیز تا حالتی که محصول واکنش گروه های کربوکسیلیت را افزایش دهد، گسترش می یابد. از نظر تحلیلی،

1. Partially Hydrolyzed Polyacryl Amide
2. Poly Acrylate

جدول ۱- محدوده پایداری حرارتی کاهنده های افت صافی

ماده	پایداری حرارتی (°F)	واکنش با الکترولیت ها
بنتونیت	۳۰۰	کلوخه و انعقاد در حضور یون کلسیم (۵ meq/l)
نشاسته	۲۰۰	پایدار در حضور نمک ها و آب های شور در شرایط قلیایی با کلسیم رسوب می دهد
لیگنوسولفونات های فلزی	۳۵۰	به کلسیم و منیزیم حساس است
لیگنایت	۳۵۰	“ “ “ “
PAC , CMC	۲۵۰	محدود به درجه جایگزینی (۵۰۰ ppm) کلسیم برای درجه جایگزینی کمتر از ۰/۹
HEC	۲۵۰	حساس به کلسیم و منیزیم
PA/PHPA	۴۰۰	حساس به کلسیم (۱۰۰-۳۰۰ ppm)



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر ها

جدول ۲- خواص پلیمری کاهنده افت صافی و پایدار کننده خواص رئولوژیکی

پایداری حرارتی (فارنهایت)	محدوده نمک (ppm)		تجزیه	شکل	وزن مولکولی
	NaCl	CaCl ₂			
۴۵۰	تا حد اشباع	تا ۲۰۰۰۰۰ یون کلسیم (Ca ⁺⁺) برابر ۷۵۰۰۰	به آسانی در آب شیرین و سخت پخش می شود	پودر ریز و سفید	۷۵۰۰۰۰-۲۰۰۰۰۰۰

جدول ۳- ترکیب گل حفاری تهیه شده (وزن سیال فوق ۱۰/۵ پوند بر گالن می باشد)

ماده	آب مقطر (بشکه)	نمک طعام (پوند بر بشکه)	نشاسته (پوند بر بشکه)	کربنات کلسیم (پوند بر بشکه)
مقدار	۸۹/۰	۱۱۰	۸	۳۸

جدول ۴- پایداری حرارتی سیالات حفاری کم جامد و بدون خاک رس

خواص			گل پایه		گل پایه ۴lb/bbl+ پلیمر سولفوناتی		
روال ۳۰۰ °F			استاتیک		استاتیک		
			۲۵۰ °F	۳۰۰ °F	۱۵۰ °F	۳۰۰ °F	۳۵۰ °F
PV (Cps)	۹	۷	۸	۱۴	۱۴	۱۰	۲
YP (lb/۱۰۰.ft ²)	۱۴	۱۱	۱۰	۱۴	۱۴	۸	۲
ژل (lb/۱۰۰.ft ²) (۱۰ ثانیه)	۶	۴	۳	۶	۶	۲	۱
ژل (lb/۱۰۰.ft ²) (۱۰ دقیقه)	۷	۴	۴	۷	۷	۲	۱
pH	۶/۹	۶/۸	۶/۱	۷	۷	۶/۳	۶/۸
افت صافی API (ml/۲۰Min)	۹/۲	۱۵/۵	بدون کنترل	۹/۶	۷/۸	۵/۶	۶/۲

جدول ۵- میزان پخش اندازه ذرات جامد در گل

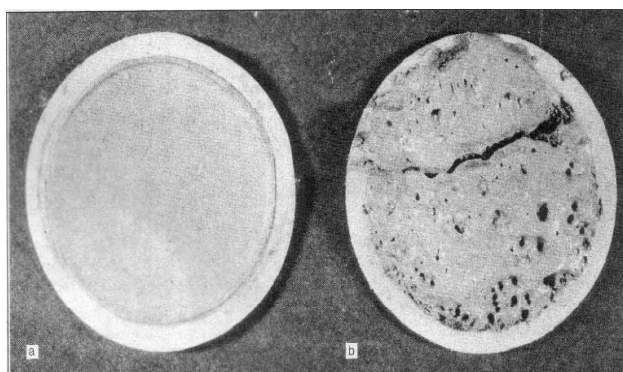
B	A	مواد افزودنی و خواص گل	
		واحد	
۰/۸۹	۰/۸۹	بشکه (bbl)	آب مقطر
۱۱۰	۱۱۰	پوند بر بشکه (PPb)	نمک طعام
-	۸	پوند بر بشکه (PPb)	نشاسته سیب زمینی
۳۸	۳۸	پوند بر بشکه (PPb)	کربنات کلسیم (CaCO ₃)
۴	-	پوند بر بشکه (PPb)	پلیمر وینیل سولفونات و نیل آمید
۱۰/۵	۱۰/۵	پوند بر گالن (ppg)	وزن گل
۷/۲	۵/۸	میلی لیتر بر ۳۰ دقیقه	افت صافی قبل از حرارت
۱۶/۹	۲۰/۸	میکرون	متوسط اندازه ذرات
۷/۲	بدون کنترل	میلی لیتر بر ۳۰ دقیقه	افت صافی استاتیکی (۳۰۰ °F تا ۱۶ ساعت)
۱۶/۳	۱۶/۴	میکرون	متوسط اندازه ذرات

نشاسته تا ۲۰۰ °F می تواند ویسکوزیته و افت صافی چنین گل اشباع از آب نمک را کنترل کرده ولی بالاتر از این دما دیگر قادر نیست خواص گل را به طور موثر کنترل کند، زیرا که در دماهای بالاتر تخمیر شده و می سوزد و از بین می رود. اما با استفاده از پلیمر وینیل سولفونات و نیل آمید، نتیجه افت صافی

کامل این نوع نشاسته می باشد. به عبارت دیگر افزودن پلیمر سه گانه وینیل سولفونات و نیل آمید، افت صافی گل نگهداری شده در ۴۰۰ °F را کنترل می کند. در جدول ۵ نتایجی از تغییر در اندازه ذرات کنترل کننده افت صافی بهبود یافته مشاهده می شود.

ویسکوزیته و افت صافی در گلی که حاوی نمک کلسیمی است، مشکل تر است زیرا یون کلسیم با یون کربوکسیل پلیمر PHPA واکنش نشان داده و پلیمر را درون سیستم رسوب می دهد. آلودگی های زیاد شیمیایی و دمای بالا، باعث عدم واکنش آب با بنتونیت و کلوخه های (انعقاد) شدن سیستم شده و لذا افت صافی زیاد می شود. افت صافی با افزودن مواد جامد و پلیمر قابل کنترل است.

آزمایش مقایسه اثر این پلیمر با پلی آنیونیک سلولز در جدول ۸ آورده شده است. با افزودن ۳ پوند بر بشکه از دو نوع پلیمر، خواص رئولوژیکی در هر دو گل تا حدودی شبیه به هم هستند اما افت صافی نمونه گل سلولزی (PAC) در دمای غلظان 150°F بهتر از نمونه گل حاوی سولفوناتی است زیرا پلیمر اول با ضخیم کردن اندود صافی و ارتباط ذرات جامد با هم مانند پلی آنها را به هم متصل ساخته در حالیکه پلیمر دوم فقط با ذرات رس داخل گل واکنش داده است. بعد از ۱۶ ساعت نگهداری در دمای 350°F ، پلیمر PAC به طور کامل خواص شیمیایی و اولیه خود را از دست داده و از بین می رود که کاهش ویسکوزیته گل بیانگر این مطلب است. کاهش کارایی ظاهری پلیمر تنها به دلیل از بین رفتن PAC نیست بلکه به دلیل برقراری پیوند مستحکمی است که پتاسیم و رس به وجود آمده است.



شکل ۱- اندود صافی گل هایی حاوی این دو پلیمر را نشان می دهد. [۳]

حالت استاتیکی^۱ در 300°F میزان قابل قبولی است. نشاسته با ایجاد لایه ای در اطراف ذرات جامد گل، آنها را به صورت کپسول نگه می دارد. با افزایش حرارت لایه نشاسته سوخته از بین می رود و در نتیجه خواص رئولوژیکی گل کاهش یافته و افت صافی کنترل نمی شود در صورتی که با استفاده از پلیمرهای دیگر با تغییرات دما اندازه ذرات داخل گل نمکی تغییر نکرده و کاهش نمی یابد. بنابراین خواص رئولوژیکی و افت صافی پایدار خواهد ماند. در جدول ۵ یک گل اشباع از آب نمک با وزن ۱۹ پوند بر گالن که برای چاه های با دمای بالا طراحی شده به همراه مواد لازم و نتایج و خواص گل ساخته شده بیان شده است.

پلیمر سولفوناتی، صافاب را در هر دو حالت API و HPHT در دمای 400°F پایین نگه داشته و بدون حضور آن کاهش شدید در pH و افت صافی در اثر تجزیه و از بین رفتن رزین مصنوعی و لیگنو سولفونات مشاهده می شود.

بررسی آلودگی شیمیایی گل در دمای بالا

برای مقایسه بین دو پلیمر سولفوناتی و PHPA، گل حفاری سبک کم جامد و با نمک ها و خرده های حفاری ساخته شد (جدول ۶). این گل در برابر آلودگی های نمک و مواد جامد، بسیار حساس بوده و به خوبی این آلودگی را در دمای بالا نشان می دهد.

در مورد سیالات حفاری پایه آبی، پلیمر توسط فعل و انفعالاتی که با ذرات رسی درون گل انجام می دهد، افت صافی را کنترل و متعاقب آن ویسکوزیته را افزایش می دهد. آب موجود در گل سبب می شود پلیمر یونیزه شده و مولکول های آب در لایه یون های کربوکسیل و سدیم قرار می گیرند که این عمل باعث افزایش ویسکوزیته سیال می شود. غلظت بالای نمک سدیمی، یونیزه شدن آن را محدود کرده و این عمل به طور کامل صورت نمی پذیرد در نتیجه ویسکوزیته و افت صافی کاهش می یابند. کنترل

جدول ۶- ترکیبات و خواص رئولوژیکی گل اشباع از نمک یا وزن PPG ۱۹

خواص رئولوژیکی گل حفاری		گل		واحد		
۲	۱	۲	۱			
رول ۴۰۰ F	اولیه	رول ۴۰۰ F	اولیه			
				۰/۶۳	۰/۶۳	آب نمک اشباع
				۳	۳	خاک رس نمکی
				۱۰	۱۰	پوند بر بشکه
				۶	۶	بنتونایت
				۶	-	رزین مصنوعی
				۳	۳	پلیمر سولفوناتی
				۵	۵	کروم لیگنوسولفونایت
				۰/۵	۰/۵	کربنات کلسیم
				۵۲۵	۵۲۵	هیدرواکسید سدیم
						باریت
۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	-	-	درجه حرارت
۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	-	-	وزن گل
۹۷	۲۴۴	۶۷	۶۹	-	-	دور ۶۰۰ RPM
۵۱	۱۴۳	۴۵	۴۲	-	-	دور ۳۰۰
۴۶	۱۰۱	۲۲	۲۷	-	-	پلاستیک ویسکوزیته CPS
۵	۴۲	۲۳	۱۵	-	-	نقطه واروی lb / ۱۰۰ ft ^۳
۳	۲۰	۲۶	۲۱	-	-	استحکام ژله‌ای ۱۰ ثانیه
۷	۵۱	۳۳	۶۸	-	-	استحکام ژله‌ای ۱۰ دقیقه
۳/۲	-	بدون کنترل	-	-	-	افت صافی API cc/۳۰ Min
۱۵	-	بدون کنترل	-	-	-	افت صافی HPHT (۵۰۰ psi و ۴۰۰°F)
۸/۲	۹/۶	۷/۱	۱۰/۱	-	-	pH

جدول ۷- تاثیر نمک ها روی خواص سیالات حفاری کم جامد Non Dispersed

گل حفاری	مواد افزودنی (ppb)					خواص رئولوژیکی							
	NaCl	CaCl ₂	VSVA	PHPA	جامدات حفاری	چرخش ۱۶ ساعته در ۱۵۰°F				سکون ۱۶ ساعته در ۴۰°F			
						نقطه واروی lb/۱۰۰.ft ²	ژل ۱۰ ثانیه lb/۱۰۰.ft ²	ژل ۱۰ دقیقه lb/۱۰۰.ft ²	افت صافی ml/۲.min	نقطه واروی l b/۱۰۰.ft ²	ژل ۱۰ ثانیه lb/۱۰۰.ft ²	ژل ۱۰ دقیقه lb/۱۰۰.ft ²	افت صافی ml/۲.min
۱	-	-	۵	-	۱۰	-	-	-	۴	-	-	-	۵
۲	-	-	-	۵	۱۰	-	-	-	۴	-	-	-	۵
۳	۳۵	۳۵	۵	-	۱۰	۸	۲	۵	۱۴	۶	۲	۷	۲۴
۴	۳۵	۳۵	-	۵	۱۰	۶۷	۳۷	۳۷	۶۴/۵	۱۲۰	۵۹	۶۸	۷۱
۵	۳۵	۳۵	-	-	۱۰	۹۰	۴۵	۴۵	-	۸۶	۴۸	۵۰	۷۲

جدول ۸- مقایسه کارایی پلیمرهای و نیل سولفوناتی و پلی آنیونیک سلولز

افزودنی و خواص رئولوژیکی		واحد	خواص رئولوژیکی اولیه							چرخش ۱۶ ساعته در ۱۵۰°F		ساکن ۱۶ ساعته در ۳۵۰°F	
			نمونه							نمونه		نمونه	
			۱	۲	۳	۴	۵	۶	۵	۶	۵	۶	
KCl		pbb	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
بنتونایت		“	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
PAC		“	۱	-	۲	-	۳	-	۳	-	۳	-	-
VSVA		“	-	۱	-	۲	-	۳	-	۳	-	-	۳
۶۰۰		RPM	۸	۸	۲۸	۸	۷۴	۱۰	۸۰	۸	۶	۶	۶
۳۰۰		“	۴	۴	۱۶	۵	۵۰	۶	۵۲	۵	۳	۳	۳
گرانروی ظاهری		CPS	۴	۴	۱۴	۴	۳۷	۵	۴۰	۴	۳	۳	۳
گرانروی پلاستیکی		“	۴	۴	۱۲	۳	۲۴	۴	۲۸	۳	۳	۳	۳
نقطه واروی		lb/100ft2	۰	۰	۴	۲	۲۶	۲	۲۴	۲	۰	۰	۰
ژل ۱۰ ثانیه		“	۰	۰	۳	۰	۳	۰	۲	۰	۲	۲	۰
ژل ۱۰ دقیقه		“	۰	۰	۳	۱	۳	۰	۲	۳	۵	۵	۰
pH		-	-	-	-	-	-	-	-	-	۸/۴	۸/۳	۸/۲
افت صافی API		ml/30Min	-	-	-	-	-	-	۷/۶	۱۳	بدون کنترل	۴۲	۴۲

گل)، هیدروکسید پتاسیم (کنترل pH) و کلرید پتاسیم (پایداری لایه شیل) و باریت برای افزایش وزن استفاده می شوند. گل ساخته شده با وزن ۸/۶-۱۸/۶ ppg و به ازای مصرف ۳ پوند بر بشکه پلیمر، دارای خواص رئولوژیکی و افت صافی مناسب می باشد [۲]. از لحاظ تاثیر آلودگی ذرات جامد بر این گل در مقایسه با سیستم پتاسیمی می توان گفت ۱۵٪ (۵۲/۵ پوند بر بشکه) آلودگی ذرات جامد در این گل، افزایشی در نقطه واروی و استحکام ژله ای ندارد (جدول ۹).

نتایج نشان می دهد که در ۱۰۵ پوند بر بشکه از ذرات جامد خواص رئولوژیکی افزایش می یابد اما باز هم می توان خواص گل را تغییر و آنرا با پلیمر اضافی درمان کرده و دوباره به داخل چاه پمپ کرد. سیالات با مواد جامد بالاتر نسبت به درجه حرارت پایدار هستند. به عنوان مثال در وزن ۱۴ ppg و با ۳۵ ppb از مواد جامد حفاری، زمانی که به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه فارنهایت به طور ساکن نگهداری شوند، دارای نقطه واروی ۶ و استحکام ژله ای ۵ lb/۱۰۰ft^۲ و ۲ می باشد. میزان pH در ۹/۱ ثابت مانده و افت صافی پایین نگهداشته می شود. با تعقیب تغییرات خواص رئولوژیکی با درجه حرارت از گل حفاری ۱۴ ppg با خواص زیر استفاده شد [۳].

لازم به توضیح است افت صافی HPHT در ۴۰۰ °F و فشار ۵۰۰ psi اندازه گیری و از گرانونی سنج Fann تحت فشار و حرارت استفاده شد. نتایج در جدول ۹ مشاهده می شود.

نتایج نشان می دهد با افزایش فشار و با سرد کردن مجدد نمونه تا ۷۵ °F میزان گرانونی افزایش می یابد در این حالت یکپارچگی سیال و پلیمر بعد از حرارت ۴۴۰ °F و فشار ۱۰۰۰ psi مجدداً ابقا می شود.

حساسیت نسبت به آلودگی سیمان

کوچکترین آلودگی حاصل از سیمان (کمتر از ۱٪) سبب ژل شدن گل آب پایه شده و اما در استفاده از پلیمر سولفوناتی،

که ایجاد رسوب می کند و در نتیجه نقطه واروی و استحکام ژله ای کاهش می یابد. استفاده از مقدار بیشتری از پلیمر و نیز ثابت نگه داشتن خواص رئولوژیکی، می تواند میزان افت صافی را کاهش دهد.

گل های حفاری بازدارنده و پایدار در برابر دما

معمولاً از گل های بازدارنده برای جلوگیری از تورم لایه های شیلی که حفاری در آنها با محدودیت هایی مواجه است، استفاده می شود. از جمله حساسیت هایی که این لایه ها دارند عبارتند از:

- ناپایداری در برابر گل های سنگین با محدوده کم نمک (به ویژه نمک های کلسیمی)
- میزان خوردگی بالا
- پایداری دمایی محدود
- احتیاج به مواد پراکنده ساز برای کنترل رئولوژی گل
- برای مثال گل پتاسیمی با وزن زیاد ناپایدار بوده و نسبت به ذرات جامد و خرده های حفاری که باعث آلودگی گل می شوند، بسیار حساس است. معمولاً در این نوع گل از پراکنده سازها یا تینرها استفاده می شود. محدودیت دما در مورد این نوع از گل ها باید مشخص شود زیرا تینرها و کنترل کننده های افت صافی در دماهای بالاتر از ۳۵۰ °F دیگر موثر نخواهند بود.

عملکرد ترکیبات گل پتاسیمی

در آزمایشگاه مواد تشکیل دهنده گل پتاسیمی با وظایف مختلف با آب دریا یا آب شیرین ساخته می شود:

استات پتاسیم به عنوان نمک بازدارنده برای افزایش پایداری لایه شیل و حل مشکلات حاصل از عملیات نمودارگیری در غلظت های بالای کلرید، بنتونیت پیش هیدراته یا خاک رس نمکی (برای بالا بردن ویسکوزیته) سیپولیت (ویسکوزیفایر در دماهای بالا)، وینیل سولفونات وینیل اکریل آمید (کاهنده افت صافی و پایدار کننده رئولوژی

جدول ۹. فرمولاسیون سیالات حفاری، محدودیت به جامدات حفاری

گل حفاری تهیه شده با آب دریا		نقطه واروی (lb/۱۰۰ft ^۳)		استحکام ژله‌ای (lb/۱۰۰ft ^۳) ۱۰ دقیقه/۱۰ ثانیه	
مواد جامد (lb/bbl)	وزن سیال (PPG)	اولیه	رول ۱۶ ساعته در ۱۵۰°F	اولیه	رول ۱۶ ساعته در ۱۵۰°F
۰	۸/۶	۲	۳	۲/۲	۲/۲
۱۰/۵	“	۲	۰	۱/۲	۱/۱
۲۱	“	۲	۱	۱/۱	۱/۳
۳۵	“	۲	۱	۰/۲	۱/۲
۵۲/۵	“	۲	۴	۲/۴	۱/۳
۰	۱۰	۶	۴	۲/۴	۲/۳
۱۰/۵	“	۸	۴	۳/۴	۲/۳
۲۱	“	۴	۶	۲/۴	۳/۳
۳۵	“	۶	۶	۲/۴	۲/۳
۵۲/۵	“	۶	۴	۲/۶	۲/۵
۰	۱۲	۲	۴	۲/۳	۱/۳
۱۰/۵	“	۰	۴	۲/۳	۱/۴
۲۱	“	۲	۴	۲/۳	۱/۳
۳۵	“	۴	۴	۲/۴	۲/۳
۵۲/۵	“	۴	۴	۲/۵	۲/۶
۰	۱۴	۴	۲	۲/۴	۲/۵
۱۰/۵	“	۰	۲	۲/۳	۳/۵
۲۱	“	۳	۴	۲/۵	۲/۵
۳۵	“	۴	۴	۲/۵	۲/۶
۵۲/۵	“	۶	۴	۲/۶	۲/۷
۷۰	“	۱۰	۱۲	۲/۱۳	۴/۱۲
۸۷/۵	“	۱۶	۱۶	۴/۲۰	۵/۱۹
۱۰۵	“	۲۲	۲۶	۵/۲۸	۸/۱۹

جدول ۱۰. خواص گل حفاری تهیه شده

وزن PPG	PV cps	YP (lb/۱۰۰ft ^۳)	استحکام ژله‌ای		افت صافی (cc/۳۰ min)		pH
			اولیه	ثانویه	API	HPHT	
۱۴	۳۱	۸	۳	۴	۶/۶	۳۴	۹/۵

جدول ۱۱ - پایداری حرارتی سیال بازدارنده اطلاعات ویسکومتر

واحد های دلخواه ویسکومتر	فشار (psi)	درجه حرارت (°F)
۵۶	۱۰۰۰	۷۵
۴۴	۲۰۰۰	۱۰۰
۳۶	۴۰۰۰	۱۵۰
۳۰	۷۰۰۰	۲۰۰
۲۶	۸۰۰۰	۲۵۰
۲۴	۹۰۰۰	۳۰۰
۲۰	۹۵۰۰	۳۵۰
۲۰	۹۵۰۰	۳۷۵
۲۲	۱۰۰۰۰	۴۰۰
۱۲	۱۰۰۰۰	۴۴۰
۵۰	-	سرد شده تا ۷۵

جدول ۱۲ - میزان محدوده به آلودگی سیمان

ترکیبات گل حفاری (پوند بر بشکه)												خواص رئولوژیکی (چرخش در ۱۵۰°F)			
وزن سیال (PPg)	آب شیر (CC)	نمک دریا	استات پتاسیم	خاک رس نمکی	پلیمر سولفوناتی	کاستیک سودا	ANSS	بازیت	جامدات حفاری	سیمان	VSVA اضافی	نقطه واروی (lb/۱۰۰ ft) ^۲	ژل ۱۰ درقیه (lb/۱۰۰ ft) ^۲	افت صافی API (ml/۴ min)	پتاسیم (mg/l)
۱۴	۲۷۹	۱۱	۸	۱۵	۳	۰/۲۵	۵	۳۰۰	۳۵	-	-	۶	۶	۱۲/۲	۱۰۳۰
۱۴	۲۷۹	۱۱	۸	۱۵	۳	۰/۲۵	۵	۳۰۰	۳۵	۱۰/۵	-	۸	۱۳	-	-
۱۶	۲۵۲	۱۰/۶	۷/۲	۱۲/۵	۳	۰/۲۵	۵	۴۱۰	۳۵	۱۰/۵	-	۲۲	۲۵	۱۰	۱۰۴۵
۱۶	۲۵۲	۱۰/۶	۷/۲	۱۲/۵	۳	۰/۲۵	۵	۴۱۰	۳۵	۱۰/۵	۲	۴	۳	-	-
۱۶	۲۵۲	۱۰/۶	۷/۲	۱۲/۵	۳	۰/۲۵	۵	۴۱۰	۳۵	۱۷/۵	-	۲۸	۷۶	-	-

ANSS: Alkyl Naphthalene Sodium Sulfonate

۴۰۰ °F و آب نمک کلسیم کلراید تا ۱۴۷۵۰ppm و میزان کربنات ppm ۲۰۰۰ بود و با وجود آلودگی و دمای بالا، کنترل افت صافی در این شرایط با مشکل مواجه بود. افت صافی مطلوب در این شرایط ۸ میلی لیتر بر ۳۰ دقیقه است. برای کنترل افت صافی روزانه ۵ تا ۱۰ کیسه پلیمر به گل اضافه می شد. لذا می توان نتیجه گیری کرد که: با استفاده از پلیمر سولفوناتی می توان از گل پایه آبی تا دمای ۳۵۰ °F استفاده کرد. این پلیمر نقش مهمی در کنترل افت صافی و ثابت نگه داشتن ویسکوزیته گل در دمای فوق و در حضور آلودگی ها ایفا می کند که توانایی زیاد در عمل آلودگی حاصل از ذرات سیمن و جامد دارد و در کاهش هزینه حفاری بسیار موثر است.

علائم و نشانه ها

AV = Apparent Viscosity
 PV = Plastic Viscosity, cps
 YP = Yield Point
 GS = Gel Strength, Lb/100ft²
 FL = Filtration Loss, cc/30 min.
 PPG = Pound Per Gallon
 RPM = Round Per Minute
 HPHT = High Pressure High Temperature
 lb/bbl =ppb = Pound/Barrel,
 CPs = Centy Poise

پایداری گل های پتاسیمی در برابر سیمن با غلظت بالا افزایش می یابد. مصرف ۳ پوند بر بشکه از پلیمر سولفوناتی، نقطه واروی و استحکام ژله ای سیال دارای ۵٪ سیمن را پایین نگه می دارد. افزایش کمی در YP و ژل گل با غلظت ۱۴ ppg (آلوده با ۱۰٪ ذرات جامد و ۳٪ سیمن) مشاهده می شود. خواص فوق برای گلی با وزن ۱۶ ppg آلوده با ۱۰٪ ذرات جامد و ۳٪ سیمن به ترتیب ۲۲ و ۲۵ بود که با مصرف ۲ پوند بر بشکه از پلیمر سولفوناتی این مقادیر تنزل کردند. توانایی این پلیمر در پایداری نگه داشتن خواص رئولوژیکی را مربوط به گروه سولفونات متصل به طرف مثبت رس آن می شود. در آلودگی هایی که توسط سیمن یا کلرید کلسیم به وجود می آید گروه سولفونات با کلسیم کمپلکس تشکیل و افزایش کمی سولفات ویسکوزیته را کاهش می دهد.

نتایج

پلیمرهای پایدار در دمای بالا سولفونات، در چاهی مورد آزمایش و ارزیابی قرار گرفتند. که از عمق ۱ تا ۲۱۰۶۸ فوت با گل سنگین که حاوی ۳۵-۴۰ پوند بر بشکه لیگنوسولفونات و بنتونیت بود، حفاری شد. در عمق ۱۹۰۰۰ فوت دمای ته چاه

منابع

- [1] R.D. Sydansk, *Stabilizing Clay with Potassium Hydroxide*, SPE Paper 1172, 1990.
- [2] W.F. Rogers, *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*, Gulf Publishing Co., Houston, 1963.