

# ترش‌شدگی مخزن: مروری بر سازوکارها و روش‌های جلوگیری به‌همراه ارائه روش نوین غربال‌گری

سجاد آسیابانی<sup>۱</sup>، شاهین کرد\*<sup>۲</sup> و روح‌الدین میری<sup>۲</sup>

۱- دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۶/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۱۸

## چکیده

باکتری‌های احیاء‌کننده سولفات (باس) از دهه ۱۹۲۰ میلادی در مخازن نفتی شناسایی شدند. باس‌ها با احیاء سولفات به سولفید موجب تولید گاز سمی و قابل اشتعال هیدروژن سولفید می‌شوند که از عوامل اصلی ایجاد خوردگی در تجهیزات زیرزمینی و سطح‌الارضی و بروز خسارت‌های مالی و جانی در صنعت نفت است. با افزایش تعداد پروژه‌های ازدیاد برداشت مبتنی بر تزریق آب در مخازن نفتی که با بروز ترش‌شدگی همراه می‌شود، سازوکار میکروبی تشکیل هیدروژن سولفید به‌عنوان سازوکار غالب مورد بررسی قرار گرفت. پیش‌بینی صحیح و کارآمد از طرفی و اتخاذ روش‌هایی برای مقابله با این پدیده و اثرات سوء این پدیده از سوی دیگر اهمیت بالایی دارد. امروزه با استفاده از ابزارهای مدرن علوم ژنتیک و بیولوژی، فرآیند تشکیل میکروبی هیدروژن سولفید به‌خوبی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است و در دهه اخیر، پیشرفت علم و فن‌آوری راه را برای ارزیابی دقیق امکان بروز این پدیده و همچنین ابداع، بررسی و پیشبرد روش‌های نوین جهت تقلیل و حتی جلوگیری از ایجاد ترش‌شدگی در مخازن نفتی هموارتر ساخته است. در این مقاله ابتدا به بررسی سازوکارها و پارامترهای اثرگذار در بروز و گسترش پدیده ترش‌شدگی پرداخته شده است. در ادامه، روشی نوین جهت بررسی پتانسیل ترش‌شدگی مخازن و غربال‌گری آن‌ها ارائه گردیده است. سپس، تعدادی از روش‌های مرسوم مقابله با این پدیده در مقیاس میدانی به‌صورت مختصر شرح داده شده‌اند. در نهایت پیشرفته‌ترین و به‌روزترین راه‌های ارائه شده در زمینه کنترل و کاهش ترش‌شدگی مخازن مورد بررسی قرار گرفته است.

**کلمات کلیدی:** ترش‌شدگی، باکتری احیاء‌کننده سولفات، ازدیاد برداشت، هیدروژن سولفید، سازوکار ترش‌شدگی، غربال‌گری

## مقدمه

ترش‌شدگی مخزن در علم مهندسی مخازن نفتی عبارت است از افزایش ناخواسته غلظت هیدروژن سولفید در سیال تولیدی از مخزن، به‌خصوص درحالتی که سیال اولیه مخزن دارای مقادیر ناچیز این ماده باشد. هرچند مخازن با توجه به موقعیت و نوع سیال می‌توانند از ابتدا دارای مقادیر اندک هیدروژن سولفید باشند، اما ترش‌شدگی عمدتاً به‌دنبال تزریق آب در مخازن جهت فشارافزایی یا ازدیاد برداشت ایجاد می‌شود [۱]. هیدروژن سولفید گازی سمی، آتش‌زا و بی‌رنگ است. پس از گاز مونوکسید کربن، دومین عامل مسمومیت منجر به مرگ در اثر استنشاق، مربوط به گاز هیدروژن سولفید است که این مسأله خطرات جانی جبران‌ناپذیری برای افراد حاضر در میداین عملیاتی ایجاد می‌کند. این گاز در غلظت‌های ناچیز (۰/۰۰۴۷٪ بخش در میلیون) از طریق حس بویایی قابل تشخیص است. افزایش غلظت آن در ابتدا با خارش چشم و بینی آغاز شده و تا فلج اعصاب بویایی (در غلظت ۲۰۰-۱۵۰ بخش در میلیون) پیش می‌رود. افزایش غلظت آن در مراحل بعدی با ورم ریوی، بیهوشی و کما و در نهایت، (در غلظت بیش از ۱۰۰۰ بخش در میلیون) مرگ تنها با یک تنفس همراه است [۲].

علاوه‌بر آسیب‌های جانی ذکر شده، گاز هیدروژن سولفید یکی از مهم‌ترین عوامل خوردگی فلزات در چاه و تأسیسات سطح‌الارضی است که هر ساله هزینه‌های زیادی به‌همراه دارد. مواردی چون نیاز به نصب تجهیزات ضدخوردگی، خدمات ایمنی مقابله با گاز ترش و همچنین، کاهش قابل توجه ارزش سیال تولیدی، چالش‌های اقتصادی فراوانی را برای پروژه‌های تزریق آب به‌واسطه ترش‌شدگی ایجاد می‌کنند. لذا، نیاز به شناخت کافی این پدیده، پیش‌بینی احتمال بروز و در نهایت، اعمال روش مناسب برای کاهش یا پیشگیری از آن امری ضروری است. در این مقاله پس از معرفی اجمالی پدیده ترش‌شدگی، سازوکارها و عوامل مؤثر بر

آن، به بررسی تعدادی از روش‌های مقابله و تقلیل ترش‌شدگی مخازن پرداخته می‌شود. همچنین ضمن بررسی جامع مراجع مختلف، جدولی به‌عنوان معیار غربال‌گری پدیده ترش‌شدگی ارائه می‌شود. روش غربال‌گری ارائه شده قابلیت ارزیابی مخازن مورد نظر را تنها با استفاده از اطلاعات اولیه سنگ و سیال مخزن و سیال تزریقی دارا است. استفاده از این روش باعث تسریع و تسهیل در فاز اجرایی عملیات‌های آتی می‌گردد.

## سازوکارهای ایجاد پدیده ترش‌شدگی

درحالی‌که هر دو گروه سازوکارهای میکروبی و غیرمیکروبی به‌عنوان عواملی برای ایجاد پدیده ترش‌شدگی معرفی شده‌اند، احیاء سولفات توسط میکروارگانیسم‌ها اصلی‌ترین عامل تولید هیدروژن سولفید در مخازن نفتی تحت عملیات سیلاب‌زنی است. از جمله سازوکارهای غیرمیکروبی این پدیده می‌توان به احیاء ترموشیمیایی سولفات، تجزیه گرمایی ترکیبات آلی سولفات‌دار و انحلال پیریت اشاره کرد. هرچند تأثیر این سازوکارها در قیاس با حجم بالای هیدروژن سولفید تولید شده قابل چشم‌پوشی است [۳]. خلاصه‌ای از سازوکارهای شیمیایی ترش‌شدگی به‌همراه شرایط وقوع آنها در **جدول ۱** آمده است. احیاء سولفات توسط میکروارگانیسم‌های فعال در مخزن، که از این پس باکتری‌های احیاء‌کننده سولفات (باس) نامیده می‌شوند، نوعی تنفس میکروبی فعال است که در نتیجه آن تعدادی الکترون از گونه اهداکننده به‌گونه دریافت‌کننده منتقل می‌شود. در این فرآیند، سولفات نقش دریافت‌کننده و ترکیبات آلی نقش اهداکننده یا میزبان را ایفا می‌کنند. در نتیجه هربار انتقال، انرژی قابل توجهی آزاد شده و آنتروپی محیط بالا می‌رود و در نتیجه سلول‌های باکتری، رشد و تکثیر می‌یابند. مطالعات حاکی از آن است که باس‌ها، هم در آب سازند و هم در آب تزریقی وجود دارند

جدول ۱ واکنش‌ها و شرایط سازوکارهای شیمیایی ترش‌شدگی

شرایط	واکنش	سازوکار
در دماهای بین ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C [۴]	$Na_2SO_4 \xrightarrow{coke} Na_2S + 2CO_2$	
در دماهای بین ۷۷ تا ۱۲۱ °C به شرط وجود هیدروژن سولفید اولیه به‌عنوان کاتالیزگر [۴]	$SO_4^{2-} + CH_4 \rightarrow H_2S + CO_2 + 2OH^-$	احیاء ترموشیمیایی سولفات
نیاز به دمای بسیار بالا مقادیر اندک این دسته ترکیبات [۵]	$RCS_2R + 3H_2O \rightarrow RCO_2H + 2H_2S + ROH$	تجزیه گرمایی ترکیبات آلی سولفات‌دار
نیاز به مقادیر بالای پیریت به‌صورت متراکم نیاز به محیط اسیدی [۶]	$FeS_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2S$	انحلال پیریت

موردنیاز و پارامترهای دیگر به دسته‌های متنوعی تقسیم کرد [۸]. مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر فعالیت این باکتری‌ها عبارتند از:

**دما:** بیشتر باس‌ها در دماهای پایین تا معتدل دارای بیشینه فعالیت خود هستند. از دلایل افزایش یا شروع پدیده ترش‌شدگی پس از تزریق آب می‌توان به کاهش دمای محیط در اثر ترکیب شدن آب تزریقی و آب سازند اشاره کرد که باعث ایجاد محدوده دمایی مناسب برای فعالیت باکتری‌های مربوطه می‌شود. در برخی منابع، دمای ۸۵ °C و در برخی دیگر دمای ۱۰۰ °C به‌عنوان بیشینه دمای فعالیت باس‌ها گزارش است [۹ و ۱۰].

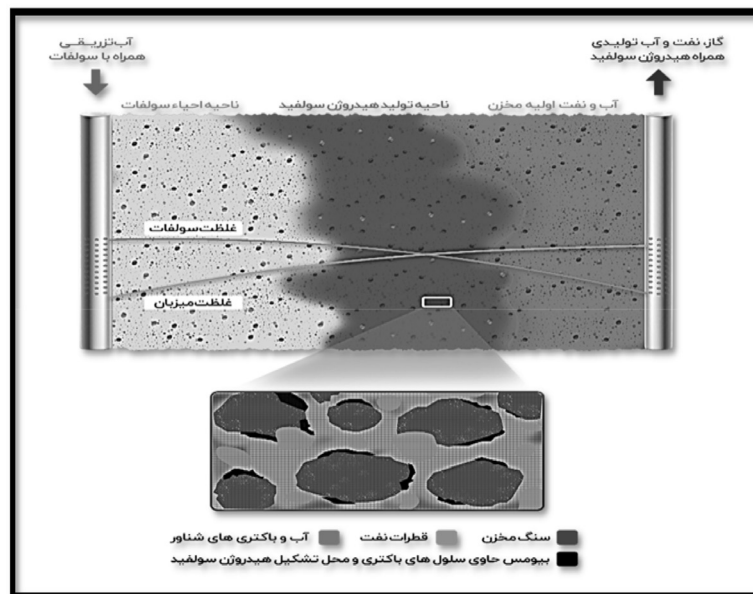
**شوری:** بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که میزان شوری محیط فعالیت باس‌ها می‌تواند بین صفر تا ۱۵۰/۰۰۰ mg/L متغیر باشد. با افزایش شوری، میزان فعالیت این باکتری‌ها بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۰].

**منبع کربن:** منابع کربن موجود در محیط نقش اهداکننده الکترون را در فرآیند تنفس میکروبی ایفا کرده و سلول‌های باکتری را در خود می‌گنجانند. تنوع بالای هیدروکربن موجود در مخازن نفتی، این محیط را به محیطی مستعد رشد و گسترش دسته‌های مختلفی از این باکتری‌ها بدل می‌کند. هرچند اسیدهای چرب فرار به‌عنوان بهترین میزبان برای باس‌ها شناخته می‌شوند.

درحالی‌که عمده سولفات موجود در مخزن از طریق آب تزریقی که در اکثر موارد آب دریا است، به مخزن راه پیدا می‌کند [۷ و ۸]. تجمع میکروارگانیسم‌های ذکر شده در این واکنش‌ها در نتیجه انرژی آزاد شده منجر به تشکیل زیست‌توده (یا بیومس) فعال روی سطح سنگ مخزن می‌گردد که به‌عنوان منشأ اصلی تولید هیدروژن سولفید میکروبی شناخته می‌شوند. شکل ۱ شمای کلی فرآیند ترش‌شدگی میکروبی در یک مخزن تحت تزریق آب را نشان می‌دهد.

### عوامل و شرایط اثرگذار

محققان بسیاری تلاش کرده‌اند پدیده ترش‌شدگی را در قالب پارامترهای فیزیکی مشخص ارزیابی کنند. قدم نخست در جلوگیری و یا تقلیل اثرات مخرب این پدیده، شناخت کافی عوامل مؤثر در ایجاد و گسترش آن است. با در نظر گرفتن باکتری‌های احیاءکننده سولفات به‌عنوان اصلی‌ترین عامل در این زمینه، تحقیقات متخصصین بر شناخت هرچه بیشتر این دسته از باکتری‌های بی‌هوازی متمرکز بوده است. باستین و همکارانش برای اولین بار وجود باس‌ها را در آب تولیدی از مخزن مشاهده کردند [۷]. بررسی‌های متعدد این باکتری‌ها حاکی از تنوع و گستردگی این گروه در مخازن مختلف بود. به‌صورت کلی، می‌توان این باکتری‌ها را بر اساس بیشینه دمای پایداری، گونه میزبان، مواد غذایی



شکل ۱ شماتیک پدیده ترش‌شدگی مخزن

هماتیت و کلریت‌ها نقش مهمی در جذب هیدروژن سولفید و کاهش ترش‌شدگی مخازن ایفا می‌کنند. توانایی این کانی‌ها در جذب سولفید بسته به شرایط مخزنی متفاوت است. آزمایش‌های صورت گرفته در این زمینه بازه‌ای بین ۵ تا ۲۰/۰۰۰ mg هیدروژن سولفید به‌ازای هر کیلوگرم سنگ مخزن را نشان می‌دهد. **جدول ۲** خلاصه‌ای از پارامترهای اساسی ایجاد پدیده ترش‌شدگی و نقش آن‌ها را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که این موارد به‌ترتیب اهمیت و اثرگذاری در شدت فعالیت‌های میکروبی منجر به ترش‌شدگی دسته‌بندی شده‌اند.

### روش نوین غربال‌گری مخازن جهت بررسی پتانسیل ترش‌شدگی

با در نظر گرفتن هزینه‌های فزاینده بروز پدیده ترش‌شدگی، از جمله نیاز به استفاده از تجهیزات مقاوم در برابر گاز ترش، به‌کارگیری سیستم‌های محافظتی ویژه و فرآیند پالایش پیچیده، بررسی احتمال بروز ترش‌شدگی در فاز برنامه‌ریزی و طراحی پروژه‌های ازدیاد برداشت، به‌خصوص روش‌های مبتنی بر آب، امری غیرقابل چشم‌پوشی محسوب می‌گردد.

اما دسته‌ای از این باکتری‌ها می‌توانند از ترکیبات آلی دیگر نیز به‌عنوان میزبان بهره ببرند. لازم به ذکر است که مقادیر ناچیز عناصر فسفر و نیتروژن نیز برای تشکیل زیست‌لایه و رشد آن ضروری است [۹].

**سولفات:** مقدار سولفات موجود یا وارد شده در مخزن رابطه‌ی مستقیمی با میزان ترش‌شدگی مخزن دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که عمده سولفات مورد استفاده‌ی باس‌ها از طریق آب تزریقی وارد مخزن می‌شود که این مسأله توجیه قابل قبولی برای شروع تولید هیدروژن سولفید پس از تزریق آب به مخزن است.

**غلظت سولفید:** در غلظت‌های بالا، سولفید می‌تواند برای باس‌ها سمی و محدودکننده باشد. عموماً غلظت سولفید تجزیه نشده بالاتر از ۲۵۰ mg/L به‌عنوان حد بالای فعالیت‌های میکروبی در نظر گرفته می‌شود [۱۱]. عوامل دیگری از جمله فشار، وضعیت زمین‌شناسی، فاصله چاه‌ها، عملیات فرازآوری مصنوعی و ... نیز می‌توانند در تولید و انتقال هیدروژن سولفید در مخازن نفتی اثرگذار باشند. یکی دیگر از پارامترهای اساسی در زمینه ترش‌شدگی مخازن، میزان جذب یا ربایش هیدروژن سولفید توسط کانی‌های موجود در سازند ۱ است. کانی‌های آهن‌دار از قبیل سیدریت،

جدول ۲ خلاصه پارامترهای مؤثر در ترش‌شدگی مخازن

پارامتر	نقش/منشأ	بازه اثر/نوع/توضیح
نیازهای غذایی	سولفات	عامل محدودکننده برای فرآیند تنفس میکروبی/تأثیر مستقیم بر $H_2S$ تولیدی
	منبع کربن	اسیدهای چرب فرار و کربن‌های حل شده آلی
محدودیت‌های فیزیکی	نیتروژن و فسفر	نیاز به مقادیر ناچیزی برای تشکیل زیست توده
	دما	فعالیت باکتری‌ها/پارتیشن‌بندی [۹] $85 > ^\circ C$ [۱] $100 > ^\circ C$
	شوری	فعالیت باکتری‌ها $TDS < 150000 \text{ mg/L}$
	pH	فعالیت باکتری‌ها/پارتیشن‌بندی [۹] ۴-۱۱ [۱۰] ۴-۸
	غلظت سولفید	فعالیت باکتری‌ها $< 250 \text{ mg/L}$ در فاز آبی
	پتانسیل اکسایش-کاهش	فعالیت باکتری‌ها $< -100 \text{ mV}$
	فشار	فعالیت باکتری‌ها [۹] $< 15000 \text{ psi}$ [۱۰] $< 9000 \text{ psi}$

تزریق قلمداد کرد. اساس کار این روش، به مانند غربال‌گری روش‌های ازدیاد برداشت، مقایسه شرایط فیزیکی محیط مخزن با شرایط ایده‌آل برای رشد و تکثیر باس‌ها (ذکر شده در جدول ۲) است. نتیجه این مقایسه، پیش‌بینی سریع احتمال وقوع ترش‌شدگی را امکان‌پذیر می‌سازد. به دلیل اهمیت بالای مسأله، بدینانه‌ترین حالت ممکن برای بررسی این پدیده اتخاذ می‌گردد؛ بدین صورت که وجود منابع کربن و باس‌ها در مخازن به‌عنوان یک پیش‌فرض در نظر گرفته می‌شود. از طرفی، عناصر فسفر و نیتروژن نباید عوامل بازدارنده در نظر گرفته شوند. فشار و pH نیز به دلیل بازه گسترده‌ای که فعالیت باکتری‌ها را امکان‌پذیر می‌سازند، فاکتورهای مهمی در نظر گرفته نمی‌شوند. الگوریتم غربال‌گری ترش‌شدگی مخازن مورد بررسی در شکل ۲ معرفی شده است. در این بخش، با استفاده از داده‌های میدانی موجود در منابع [۱۴-۱۲] به ارزیابی روش غربال‌گری معرفی شده پرداخته شده است. جدول ۳ نتایج این بررسی را نشان می‌دهد. موارد محدودکننده فرآیند ترش‌شدگی با رنگ تیره مشخص شده‌اند.

علی‌رغم وجود شبیه‌سازهای فراوان در صنعت که قادر به پیش‌بینی دقیق زمان و شدت بروز این پدیده هستند، حجم داده‌های موردنیاز و زمان‌بر بودن شبیه‌سازی همچنان محدودیت‌هایی را در این زمینه ایجاد می‌کنند. برخی از این شبیه‌سازها تنها با در نظر گرفتن تبدیل‌های استوکیومتری بین گونه‌های موجود و تشکیل فرآورده‌ی نهایی در بدترین حالت به پیش‌بینی ترش‌شدگی می‌پردازند. این دسته از شبیه‌سازها نیازمند اطلاعات میدانی وسیع جهت شروع بررسی هستند که محدودیت‌های اجرائی خاصی به‌همراه دارد. برخی دیگر در قالب افزونه‌های مستقل در کنار شبیه‌سازهای صنعتی قادر به محاسبه شدت ترش‌شدگی احتمالی در حین شبیه‌سازی تولید سیال مخزن هستند مانند SourMax و SourSim. در این بخش، یک روش ساده و سریع برای بررسی پتانسیل ترش‌شدگی در مخازن مورد نظر جهت تزریق آب ارائه شده است.

با چشم‌پوشی از پیچیدگی‌های گسترده این پدیده، فرض بر نادیده گرفتن سازوکارهای غیرمیکروبی و تمرکز بر سازوکار میکروبی، می‌توان فعالیت باس‌ها را تنها عامل ترش‌شدگی مخازن در حین





باعث تشدید نگرانی‌های محیط زیستی در مورد اثر پایدار و طولانی‌مدت این مواد شیمیایی بر آب‌های زیرزمینی می‌شود [۱۰، ۱۷ و ۱۸].

تزریق نیترات: استفاده از نیترات جهت تقلیل ترش‌شدگی مخزن از طریق تضعیف باس‌ها در سال‌های اخیر به‌عنوان روشی مقرون به‌صرفه و کم‌خطر برای محیط زیست مطرح شده است. در این روش، نیترات که عمدتاً از نمک‌های ارزان نیترات‌دار تأمین می‌شود، به‌همراه آب به مخزن تزریق می‌شود و با فعال‌کردن باکتری‌های احیاءکننده نیترات (بان<sup>۲</sup>) از تولید هیدروژن سولفید اضافی جلوگیری می‌کند. تزریق نیترات از چند طریق می‌تواند باعث کاهش فعالیت باس‌ها شود. در ابتدا نیترات تزریقی در اثر احیاء توسط بان‌ها به نیتريت تبدیل می‌شود که این امر باعث افزایش پتانسیل اکسایش-کاهش محیط شده و می‌تواند باعث اختلال در عملکرد باس‌ها شود. از طرف دیگر، بان‌ها در رقابت غذایی با باس‌ها قرار گرفته و به‌دلیل آزاد کردن انرژی بیشتر در هنگام تنفس، میزبان‌های موجود در محیط را تصاحب می‌کنند. علی‌رغم عملکرد مطلوب نیترات در کاهش ترش‌شدگی، همچنان نگرانی‌هایی در زمینه خوردگی ناشی از نیتريت ایجاد شده در اثر فرآیندهای مذکور وجود دارد. نقش دوگانه و مبهم نیتريت و همچنین، عنصر سولفور که نتیجه تزریق نیترات در محیط هستند، باعث شده است که محققان نتوانند به اطمینان کافی در زمینه تزریق نیترات دست یابند [۱۴، ۱۹ و ۲۰].

### برخی روش‌های نوظهور کاهش ترش‌شدگی

• پرکلرات<sup>۳</sup> و کلرات<sup>۴</sup>: هرچند تحقیقات در زمینه آب‌های زیرزمینی از دیرباز با نگاه ویژه‌ای به (پر) کلرات همراه بوده است.

از مؤثرترین روش‌های تقلیل ترش‌شدگی مخزن کاهش میزان سولفات ورودی به مخزن نفتی است. هرچند این روش چه در مقیاس آزمایشگاهی و چه در مقیاس صنعتی نتوانست تولید هیدروژن سولفید را به‌صورت کامل متوقف سازد. علی‌رغم موفقیت نسبی در تقلیل ترش‌شدگی در آزمایشگاه، این روش به‌دلیل هزینه‌های بالا تا سال‌ها بعد مورد استفاده قرار نگرفت. پس از ارتقا و بهبود اساسی در ساز و کار این روش، مخازن عمیق دریایی Ursa و Princess در خلیج مکزیک از این فن‌آوری در کنار پروژه‌های تزریق آب استفاده کردند [۱۵ و ۱۶]. این روش امروزه نیز به‌عنوان یکی از گزینه‌های پیشنهادی برای تقلیل ترش‌شدگی مخازن پیشنهاد می‌شود، هرچند با توجه به حجم بالای آب تزریقی و ضرورت اتخاذ رویکردهای اقتصادی، تحقیقات برای یافتن روش‌های جایگزین ادامه یافته است.

• زیست‌کش‌ها: بیوسیدها یا زیست‌کش‌ها عمدتاً برای کنترل تجمع باکتری‌ها و کاهش خوردگی میکروبی در خطوط انتقال و چاه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تحقیقات گسترده‌ای روی تأثیر مستقیم زیست‌کش‌ها بر ترش‌شدگی تحت شرایط دما و فشاری مخزن و همچنین، شیمی آب سازند صورت گرفته است. فقط تعداد محدودی از تجربه‌های میدانی استفاده از زیست‌کش‌ها جهت تقلیل ترش‌شدگی منتشر شده است. وظیفه اصلی این مواد جلوگیری از فعالیت و رشد باکتری‌های موجود و از بین بردن آنها از طریق فرآیندهای شیمیایی یا بیولوژیکی است. تحقیقات نشان می‌دهند که بیوسیدها تحت دما و فشار بالا فعال‌تر اما ناپایدار می‌شوند که این امر موجب فروپاشی آنها در محیط متخلخل و در نتیجه عدم کارایی بهینه‌ی آنها می‌شود. همچنین به‌دلیل وجود انواع مختلفی از باکتری‌ها در مخزن، به‌خصوص در حوالی چاه تزریقی، نیاز به حجم بسیار زیادی از بیوسیدها احساس می‌شود. این امر از طرفی هزینه‌های عملیاتی پروژه را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر،

1. Mineral S  
2. Cavenging  
3. ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
4. ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>

نتایج حاکی از افزایش چشم‌گیر اثر خنثی‌سازی بیوسیدها بود. شیمی آب از دیگر عوامل مهم در استفاده از ادجوانتها است. غلظت بالای کاتیون‌هایی مانند  $\text{Na}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  می‌تواند عامل چنگاله‌ای را مصرف کند که این امر سبب کاهش اثر آنها در بهبود فعالیت بیوسیدها می‌شود. هرچند نتایج آزمایش‌ها تاکنون نشان‌دهنده اثرگذاری قابل قبول ادجوانتها در زمینه کاهش فعالیت باکتری‌ها بوده است، اما لزوم بررسی عملکرد آنها در شرایط دما و فشاری مخزن و همچنین، بازه زمانی کوتاه تست‌های صورت گرفته، نگرانی‌هایی در زمینه عملکرد میدانی این روش ایجاد می‌کند [۲۶ و ۲۷].

• باکتریوفاژ: یکی از جدیدترین روش‌های پیشنهادی جهت از بین بردن باس‌ها، استفاده از باکتریوفاژها یا به اختصار فاژها است. فاژها ویروس‌هایی هستند که به باکتری‌ها حمله می‌کنند و آنها را از بین می‌برند. اصلی‌ترین ویژگی این مواد اختصاصی بودن هدف آنهاست. به این معنی که اصولاً فقط به یک‌گونه یا نوع خاص از باکتری حمله می‌کنند. تاکنون تحقیقات محدودی در زمینه عملکرد فاژها در کنترل ترش‌شدگی صورت پذیرفته است. از آنجایی که باس‌ها دسته گسترده‌ای از باکتری‌های موجود در محیط متخلخل را شامل می‌شوند، تعداد و نوع فاژهای مورد نیاز دغدغه اصلی محققین در این زمینه است. امید است با بررسی‌های بیشتر بتوان اصلی‌ترین باکتری‌های هدف را شناسایی کرد تا با استفاده از فاژ مناسب بتوان به مقابله با آنها پرداخت [۲۸].

• نمک‌های دی‌فنیل‌یدینیوم<sup>۱</sup>: شاید محتمل‌ترین روش برای اجرا در مقیاس میدانی در آینده نزدیک استفاده از نمک‌های دی‌فنیل‌یدینیوم به‌ویژه نمک‌های کلرید و نیترات باشد.

اما ایده استفاده از آن به‌عنوان عاملی برای جلوگیری از احیاء سولفات به‌تازگی جایگاهی در تحقیقات پیدا کرده است. شواهد حاکی از آن است که (پر) کلرات عاملی سمی برای باس‌ها محسوب می‌شود [۲۱]. احیاء میکروبی (پر) کلرات که توسط دسته گسترده‌ای از آنزیم‌ها صورت می‌پذیرد، از نظر شرایط ترمودینامیکی نسبت به سولفات و نیترات محتمل‌تر است. در نتیجه این فرآیند، علاوه‌بر ایجاد شرایط رقابتی، همانند شرایط ایجاد شده با تزریق نیترات، ماده‌ی واسطه کلریت تشکیل شده که باعث تخریب ساختار سلولی باکتری‌ها می‌شود [۲۲]. از طرفی، کلریت می‌تواند از طریق واکنش‌های هوازی-بی‌هوازی باعث اکسایش سولفید، مانند هیدروژن سولفید، به سولفات شود [۲۳].

• آنتراکینون<sup>۱</sup>: در اواخر دهه نود میلادی پژوهش‌هایی روی آنتراکینون به‌عنوان عامل کاهش‌دهنده سولفید صورت گرفت. نتایج در ابتدا امیدوارکننده بود؛ بدین صورت که در ۲۴ h نخست بیش از ۹۵٪ کاهش غلظت سولفید در آب خروجی و بیش از ۹۷٪ کاهش در ستون ماسه‌ای مشاهده شد [۲۴]. هر چند آنتراکینون در pH‌های بالا محلول است، اما در pH‌های پایین یا خنثی باعث تشکیل تجمع کلوئیدی و اختلال در تزریق‌پذیری محیط می‌شود [۲۵].

• ادجوانتها<sup>۲</sup>: ایده استفاده از ادجوانتها در کنار بیوسیدهای سنتی در دهه اخیر مورد بحث و تحقیق قرار گرفته است. ون و همکاران استفاده از عامل چنگاله‌ای جهت افزایش بازده آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق توانایی آنها در افزایش تراوایی غشاء خارجی سلول در باکتری‌های گرم-منفی را مورد بررسی قرار دادند. عامل چنگاله‌ای رایج مورد استفاده یعنی اتیل‌دی‌آمین‌تتراسید<sup>۳</sup> از نظر زیستی تجزیه‌ناپذیر است و این مسأله نگرانی‌هایی از بابت تجمع در محیط ایجاد می‌کند. از این رو، دو عامل اتیل‌دی‌آمین‌دی‌سوسینات<sup>۴</sup> و هیدروکسی‌اتیل‌ایمینودی‌اکتیک<sup>۵</sup> جهت افزایش بازده بیوسیدها در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفتند که

1. Anthraquinone
2. Adjuvant
3. EDTA
4. EDDS
5. HEIDA
6. Bacteriophage
7. Diphenyliodonium Salts



داده‌های گزارش شده و نتیجه پیش‌بینی شده در جدول ۳، می‌توان به‌دقت قابل قبول این روش غربال‌گری پی برد. استفاده از این روش باعث تسریع و تسهیل در فاز اجرایی عملیات‌های آتی می‌گردد. هرچند لزوم کمی‌سازی این روش جهت افزایش بیش از پیش دقت عملکرد آن احساس می‌شود. با نگاهی به مطالعات دهه‌های اخیر می‌توان تغییرات تدریجی را در روش‌های تقلیل ترش‌شدگی به استثناء نیترات، مشاهده کرد. همچنین به‌دلیل آنکه استفاده از نیترات در برخی از تجربیات قبلی نتیجه دلخواه را به‌همراه نداشته است، راه‌کارهای جایگزین و امیدوارکننده‌ای در دست بررسی است. استفاده از خانواده کلرات به‌عنوان پیشگام در این امر در حال گسترش بوده و تاکنون افق‌های روشنی را از خود به نمایش گذاشته است. علی‌رغم موفقیت‌های چشم‌گیر آزمایشگاهی در کنترل ترش‌شدگی، همچنان این مشکل گریبان‌گیر صنعت نفت جهانی است. شاید قطعه گمشده این پازل را باید در نبود تحقیقات میدانی کافی جست و جو کرد. تجربه نشان داده است که همکاری مناسب صنعت با پژوهش‌گران، همواره نتایج شگرفی در برطرف کردن چالش‌ها به‌همراه داشته است. مادامی که جای خالی تحقیقات میدانی در این زمینه محسوس است، همچنان تا پیروزی کامل بر این پدیده میکروبی راه درازی در پیش خواهد بود.

دانشمندان تأثیر این نمک‌ها را در جلوگیری از تولید سولفید و فعالیت باس‌ها قابل قبول ارزیابی کرده‌اند. غلظت خیلی پایین این نمک‌ها (بیش از ۱ بخش در میلیون) توانسته است تولید هیدروژن سولفید را به‌مدت ۳۰۵ روز متوقف سازد. همچنین، هیچ‌گونه باس قابل مشاهده نبوده است. بررسی تأثیر این نمک‌ها روی گونه‌های دیگر نشان از اختصاصی بودن عملکرد آن‌ها در جلوگیری از فعالیت باس‌ها دارد. این روش علی‌رغم نوظهور بودن توانسته است توجه محققان زیادی را به خود معطوف سازد [۲۹].

### نتیجه‌گیری

این امر که در دهه‌های اخیر فعالیت‌های چشم‌گیری در زمینه شناخت و کنترل پدیده ترش‌شدگی در مخازن نفتی صورت گرفته است، حاکی از اهمیت بالای این پدیده در صنعت نفت است. گستردگی گونه‌های باس‌ها در مخازن، تأثیرات انواع سنگ‌های مخزن بر ربايش هیدروژن سولفید، تأثیر سناریو تولید و الگوی قرارگیری چاه‌ها بر شدت ترش‌شدگی و ... مواردی هستند که موجب پیچیدگی بالای این پدیده شده‌اند. یکی از نخستین مراحل آماده‌سازی جهت مقابله با این پدیده، پیش‌بینی صحیح احتمال و شدت وقوع ترش‌شدگی در مخزن هدف است. روش غربال‌گری ارائه شده قابلیت ارزیابی مخازن مورد نظر را تنها با استفاده از اطلاعات اولیه سنگ و سیال مخزن و سیال تزریقی دارا است. همان‌طور که با مقایسه

### مراجع

- [1]. Khatib Z and Salanitro J (1997) Reservoir souring: analysis of surveys and experience in sour waterfloods, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- [2]. McElhiney J E, Davis R A (2002) Desulphated seawater and its impact on t-srb activity: an alternative souring control methodology, Corrosion, NACE International.
- [3]. Gieg L M, Jack T R, Foght J M (2011) Biological souring and mitigation in oil reservoirs, Appl Microbiol Biotechnol, 92, 2: 263-82.
- [4]. Baštin E S, Anderson B, Greer F E, Merreet C, Moulton G (1926) The problem of the natural reduction of sulphates, AAPG Bulletin, 10, 12: 1270-1299.
- [5]. Orr W (1975) Geological and geochemical controls on the distribution of H<sub>2</sub>S in natural gas, Advanced Organic Geochemistry Conference Proceedings 7th International Meeting, Madrid, 571: 1978.

- [6]. Peters E (1976) Direct leaching of sulfides: chemistry and applications, *Metallurgical Transactions B*, 7, 4: 505-517.
- [7]. Bařtin E S, Greer F E Merritt C, Moulton G (1926) The presence of sulphate reducing bacteria in oil field waters, *Science*, 63, 1618: 21-24.
- [8]. Haghshenas M (2011) Modeling and remediation of reservoir souring, Doctoral dissertation, The University of Texas at Austin, 1-93.
- [9]. Johnson R J, Folwell B D, Wirekoh A, Frenzel M, Skovhus T L (2017) Reservoir souring—latest developments for application and mitigation, *Journal of Biotechnology*, 256: 57-67.
- [10]. Evans R (2001) Factors influencing sulphide scale generation associated with waterflood induced reservoir souring, *International Symposium on Oilfield Scale: Society of Petroleum Engineers*.
- [11]. Larsen J Rod M. H Zwolle S (2004) Prevention of reservoir souring in the Halfdan field by nitrate injection, *Corrosion*, NACE International.
- [12]. Robinson K, Ginty W R, Samuelson E H, Lundgaard T, Skovhus T L (2010) Reservoir souring in a field with sulphate removal: a case study, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition: Society of Petroleum Engineers*.
- [13]. Vik E A (2007) Nitrate based souring mitigation of produced water-side effects and challenges from the draugen produced water re-injection pilot, *International Symposium on Oilfield Chemistry: Society of Petroleum Engineers, OnePetro*.
- [14]. Eckford R, Fedorak P (2002) Planktonic nitrate-reducing bacteria and sulfate-reducing bacteria in some western Canadian oil field waters, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29, 2: 83-92.
- [15]. Alkindi A, Prince-Wright R, Moore W R, Walsh J M, Morgenthaler L N, Kuijvenhoven C (2008) Challenges for waterflooding in a deepwater environment, *SPE Production and Operations*, 23, 03: 404-410.
- [16]. Udy J (2017) Review of field development optimization of waterflooding, eor, and well placement focusing on history matching and optimization algorithms, *Processes*, 5, 3: 34.
- [17]. Skovhus T L, Højris B, Saunders A M, Thomsen T R, Agerbaek M, Larsen J (2009) Practical use of new microbiology tools in oil production, *SPE Production and Operations*, 24, 01: 180-186.
- [18]. Littman E, McLean T (1987) Chemical control of biogenic H<sub>2</sub>S in producing formations, *SPE Production Operations Symposium: Society of Petroleum Engineers*.
- [19]. Hubert C, Nemati M, Jenneman G, Voordouw G (2003) Containment of biogenic sulfide production in continuous up-flow packed-bed bioreactors with nitrate or nitrite, *Biotechnology Progress*, 19, 2: 338-345.
- [20]. Sturman P, Goeres D, Winters M (1999) Control of hydrogen sulfide in oil and gas wells with nitrite injection, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition: Society of Petroleum Engineers*.
- [21]. Coates J D, Achenbach L A (2004) Microbial perchlorate reduction: rocket-fuelled metabolism, *Nature Reviews Microbiology*, 2, 7: 569.
- [22]. Gregoire P (2014) Control of sulfidogenesis through bio-oxidation of H<sub>2</sub>S coupled to (per) chlorate reduction, *Environmental Microbiology Reports*, 6, 6: 558-564.
- [23]. Engelbrektson A (2014) Inhibition of microbial sulfate reduction in a flow-through column system by (per) chlorate treatment, *Frontiers in Microbiology*, 5: 315.
- [24]. Burger E D, Crews A B (2001) Inhibition of sulfate reducing bacteria by anthraquinone in a laboratory biofilm column under dynamic conditions, *Corrosion*, NACE International.
- [25]. Harless M, Yuan M, Cowan J K (2000) 10-Anthraquinone applications to control biogenic production of hydrogen sulfide in the near wellbore formation in gas storage fields, *Corrosion*, NACE International.
- [26]. Wen J, Zhao K, Gu T, Raad I (2010) Chelators enhanced biocide inhibition of planktonic sulfate-reducing bacterial growth, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 26, 6: 1053-1057.
- [27]. Xu D, Wen J, Gu T, Raad I (2012) Biocide cocktail consisting of glutaraldehyde, ethylene diamine disuccinate (EDDS), and methanol for the mitigation of souring and biocorrosion, *Corrosion*, 68, 11: 994-1002.
- [28]. Summer E, J Liu M J, Summer N S, Gill J J, Janes C J, Young R J (2011) Phage of sulfate reducing bacteria isolated from high saline environment, *Corrosion*, OnePetro.
- [29]. Geissler B, Keasler V V (2016) Diphenyliodonium salts as sulfidogenesis inhibitors and antimicrobials, ed: Google Patents.



# Reservoir Souring: A Review on Mechanisms, Mitigation/Reduction Methods with Updating Souring Screening Criteria

Sajad Asiabani<sup>1</sup>, Shahin Kord<sup>\*1</sup> and Rohaldin Miri<sup>2</sup>

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

2. Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

sh.kord@put.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4295.2947

Received: September/16/2020

Accepted: December/08/2020

## Introduction

Reservoir souring is considered to be an unwanted side effect of water flooding/injection process. Technical definition of this phenomenon can be stated as a dramatically increase in hydrogen sulphide ( $H_2S$ ) concentration in producing fluid, in a reservoir with low to zero initial  $H_2S$  content (denoted as sweet reservoirs), followed by a water flooding process. Along with the necessity of pressure maintenance and/or flooding of many depleted reservoirs all over the world, risk of reservoir souring has turned to a real concern to whole industry. In addition to the significant health and safety impacts of contacting with this toxic gas for operating personnel, there are many economic concerns that should be considered. Corrosion is another detrimental effect of hydrogen sulfide. To protect the production facility, it is required to use corrosion inhibitors and chemical scavengers that increase the operational costs. Also reservoir souring complicates the produced fluid processing and reduces the value of produced hydrocarbon [1].

In this study, firstly, a quick review on souring mechanisms and effective parameters is presented, secondly, a novel method for evaluating the probable souring potential is introduced and lastly, the most recent developments in souring mitigation methods are reviewed.

## Materials and Methods

### *Souring mechanisms*

While both biotic and abiotic mechanisms are presented for reservoir souring, sulphate reduction by

sulphate reducing bacteria (SRB) is the most reliable agent of  $H_2S$  generation followed by water flooding. Some of the non-microbial mechanisms include Thermochemical Sulphate Reduction (TSR), Thermal decomposition of sulphate-rich minerals and pyrite dissolution [2].

Mechanism of  $H_2S$  generation by sulphate reducing bacteria (SRB) consists of a microbial respiration process in which carbon source is used as an electron donor and sulphate ion ( $SO_4^{2-}$ ) as an electron acceptor in such a way that the bacteria can grow using the amount of energy released.

### **Effective Parameters**

First step in souring controlling is to investigate the effective parameters. Considering SRB activity is the principal mechanism of  $H_2S$  generation, the most important parameters which affect such bacteria are reviewed. Temperature of the environment, i.e. mixing zone of injection and formation water, is the most limiting physical constrain for SRB activity. Less sensitive criteria include salinity, pH and pressure. Nutritional requirements of SRB consist of sulphate ion, carbon source and trace elements like nitrogen and phosphorous. Introducing sulphate ion initiates the process of souring because other requirements are usually present in the oil reservoir [3,4].

### **Souring Screening Method**

The first step of controlling the souring problems is to predict the onset of its occurrence. However, many commercial souring simulators which are used commonly, large amount of required data and

long operational time is still a limitation in souring prediction. In this section, we present a novel approach to perform a quick souring potential check analysis, referred as souring screening, in prospect reservoirs. With simplification in mind, it is already assumed that no initial  $H_2S$  is present in the reservoir and non-microbiological mechanisms are ignored. So SRB activity is considered the only responsible mechanism for souring. The basic idea is to compare the environmental conditions with microbial growth requirements to check out the generation phase and then to examine the transport. With a pessimistic point of view, it is assumed that SRB and carbon sources are always present in the reservoir. Another consideration that should be taken into account is the fact that nitrogen and phosphorous existence may not be the limiting factor due to insignificant requirement to these elements. Since pH and pressure are not critically effective, we have neglected to consider them.

First step of this screening is to check out sulphate ion concentration. A case with little or no sulphate may never show microbial souring. Next step is to compare the environmental temperature with the optimal temperature of bacterial growth. If previous steps were passed, solution properties like salinity, redox potential and sulphide concentration should be examined. However, a great deviation from these parameters is required to mitigate the souring process. At this step, a large amount of  $H_2S$  is generated in the porous media. Hereinafter, the extent of souring is investigated using rock properties. Permeabilities under 100 md restrict the process when no fracture exists. Otherwise only mineral scavenging by iron-rich minerals may mitigate the souring effects.

### Souring Mitigation Methods

Injection water filtration is utilized to reduce the concentration of sulphate ion which is introduced to the reservoir. Despite the relative technical effectiveness, this method was not economically admitted due to large amount of injection water. Biocides are the first microbial treatment material used to destroy the bacterial colonies inside the porous media. Such agents prevent the microbial activities through biological or chemical processes. Biocides are unstable in the reservoir conditions. Field application of biocide treatment is limited due to environmental concerns about their effects on underground waters and high capital expenses. Another field-scale method to mitigate souring is nitrate injection. Nitrate weakens SRB by accelerating the competitive group of bacteria present in the reservoir called nitrate reducing bacteria (NRB). Since NRB use the same substrate as SRB, increasing nitrate concentration enables NRB to overcome SRB in reaching the substrates. Another mechanism is to increase redox potential of the solution which is a limiting factor for SRB growth.

Other mechanisms are reported as well. It should be noted that there are still some concerns about the corrosion induced by products of nitrate reduction like nitrite [5-8].

### Novel Souring Mitigation Options

Recently, some works have been done using new materials like (per) chlorate showing their considerable ability to discomfit SRB activity. In addition to toxicity of (per) chlorate for SRB, a competitive situation for substrates is produced, as mentioned in nitrate treatment but more probable thermodynamically [9,10].

Anthraquinone was another inspiring method presented to stop microbial souring. Despite noticeable power as an inhibitor to SRB, at low pH, these particles are insoluble in water and would therefore adsorb to reservoir rock. This could cause significant problems with injectivity and would limit the chemicals reach into the reservoir [11].

Adjuvants are used to increase the efficiency of traditional biocides. Almost all of the successful experimental works on adjuvants were carried out in standard conditions and reservoir temperature and pressure are still a concern [12].

A novel microbial approach of souring inhibition is to use bacteriophage. Phage are bacteriolytic, however they tend to be highly specific in their target host (i.e. will only kill a single species or even strain of bacteria). Due to diversity of SRB in the reservoir, a large amount of phage may be required in the field scale [13].

Perhaps the most promising novel souring mitigation technology that has recently been developed is diphenyliodonium salts (chloride and nitrate salts). They are effective at inhibiting sulphidogenesis and specifically SRB. New researches have shown that diphenyliodonium salts are not universally biocidal and are specific to SRB [14].

### Results and Discussion

Precise prediction of reservoir souring in water flooding projects has turned to a priority for the oil industry. Souring screening method is able to present a reliable estimation of souring potential in the reservoir using simple information. However, a great development in this method can be done by adding a quantitative approach to it.

Souring mitigation methods have been changed over the past few decades, with the exception of nitrate treatment. However, despite promising results, even nitrate treatment has not been shown to be an effective option in all scenarios. New competitive inhibitors such as (per) chlorate may fill this gap or even sulphate-reduction specific inhibitors such as molybdate. However, recent developments enable us to get ready for this microbial phenomenon, the battle

against hydrogen sulphide generating microorganisms is far from won.

### References

1. Khatib Z and Salanitro J (1997) Reservoir souring: analysis of surveys and experience in sour waterfloods, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
2. Gieg L M, Jack T R, Foght J M (2011) Biological souring and mitigation in oil reservoirs, *Appl Microbiol Biotechnol*, 92, 2: 263-82.
3. Johnson R J, Folwell B D, Wirekoh A, Frenzel M, Skovhus T L (2017) Reservoir Souring—latest developments for application and mitigation, *Journal of biotechnology*, 256: 57-67.
4. Evans R (2001) Factors influencing sulphide scale generation associated with waterflood induced reservoir souring, International Symposium on Oilfield Scale: Society of Petroleum Engineers.
5. Evans P (2008) Reservoir souring modelling, prediction and mitigation, 27th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.
6. Larsen J, Rod M H, Zwolle S (2004) Prevention of reservoir souring in the Halfdan field by nitrate injection, Corrosion, NACE International.
7. Robinson K, Ginty W R, Samuelsen E H, Lundgaard T, Skovhus T L (2010) Reservoir souring in a field with sulphate removal: a case study, SPE Annual Technical Conference and Exhibition: Society of Petroleum Engineers.
8. Eckford R Fedorak P (2002) Planktonic nitrate-reducing bacteria and sulfate-reducing bacteria in some western Canadian oil field waters, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29, 2: 83-92.
9. Gregoire P (2014) Control of sulfidogenesis through bio-oxidation of H<sub>2</sub>S coupled to (per) chlorate reduction, *Environmental microbiology reports*, 6, 6: 558-564.
10. Englbretson A (2014) Inhibition of microbial sulfate reduction in a flow-through column system by (per) chlorate treatment, *Frontiers in microbiology*, 5: 315.
11. Harless M, Yuan M, Cowan J K (2000) 10-anthraquinone applications to control biogenic production of hydrogen sulfide in the near wellbore formation in gas storage fields, Corrosion NACE International.
12. Burger E D, Crews A B (2001) Inhibition of sulfate reducing bacteria by anthraquinone in a laboratory biofilm column under dynamic conditions, Corrosion, NACE International.
13. Summer E J, Liu M J, Summer N S, Gill J J, Janes C J, Young R J (2011) Phage of sulfate reducing bacteria isolated from high saline environment, Corrosion.
14. Geissler B, Keasler V V (2016) Diphenyliodonium salts as sulfidogenesis inhibitors and antimicrobials, ed: Google Patents.