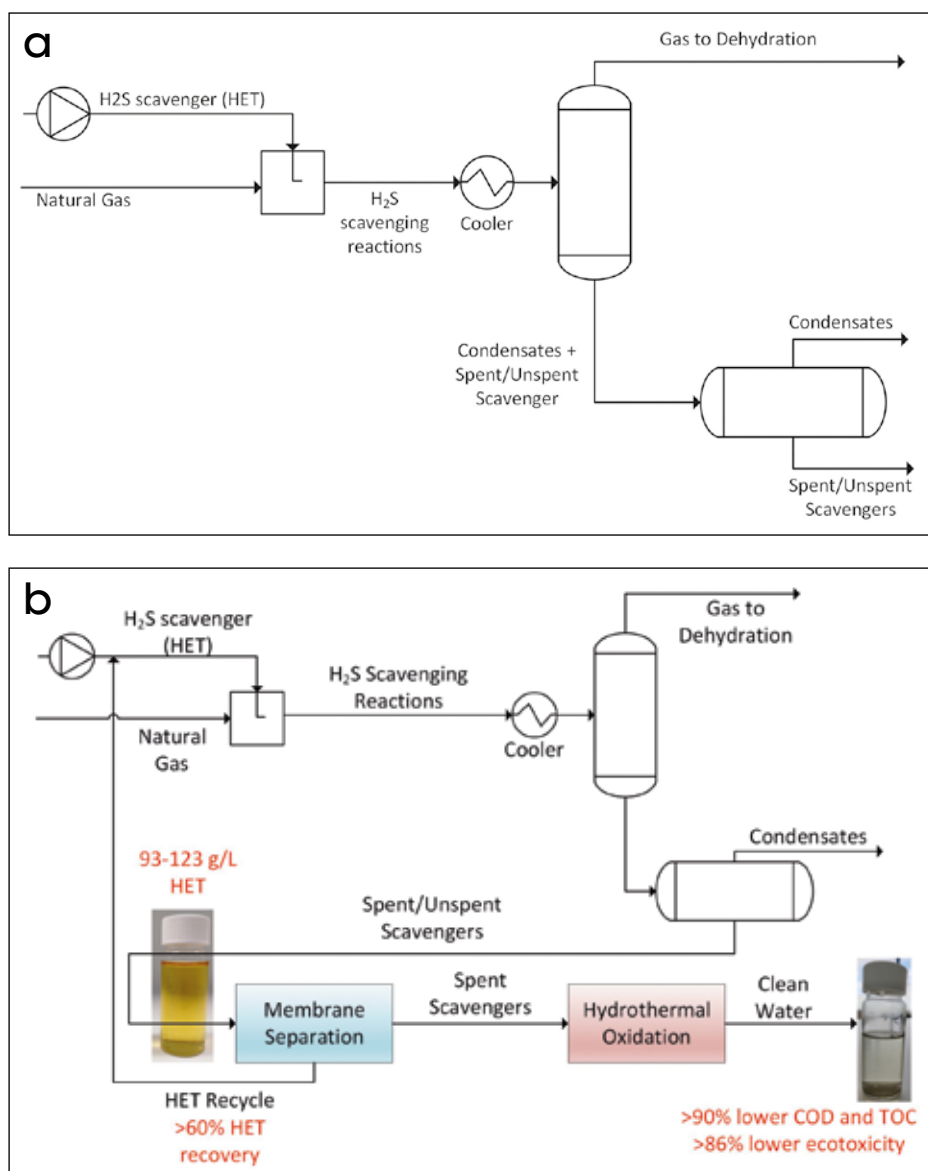


Genindvinding og forbedret rensning af H₂S scavenger ved offshore olie- og gasproduktion

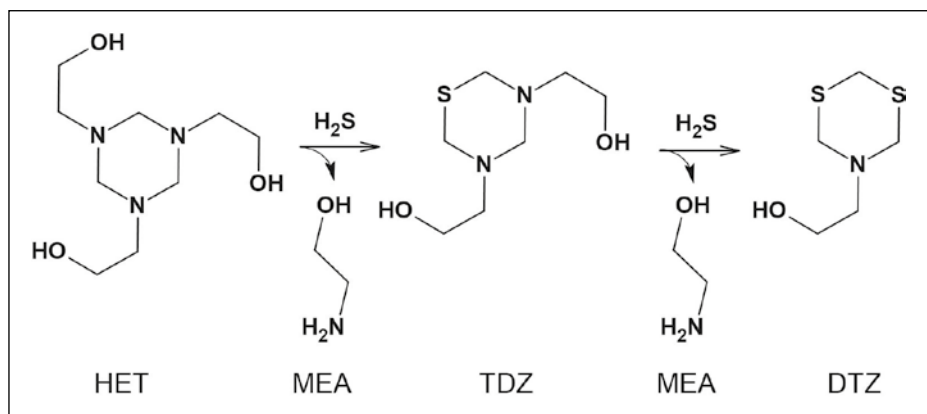
En ny proces baseret på nanofiltrering og hydrotermisk oxidation kan genindvinde ikke-forbrugte triazinbaserede kemikalier brugt til H₂S-fjernelse og rense permeatet, inden det udledes til havmiljøet.

Af Jens Muff, Alaa Khalil, Nikolaos Montesantos og Marco Maschietti, Section of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry and Bioscience, Aalborg University

Svovlbrinte (H₂S) er et ekstremt giftigt, brændbart og korrosivt stof, som findes i den blanding af gas, olie og vand, som indvindes fra undergrunden i forbindelse med produktion af olie og naturgas. Til beskyttelse af rør og installationer mod korrosion, samt for sikkerheds- og miljømæssige hensyn skal koncentrationen af H₂S i naturgas reduceres, typisk til under 4 ppm. I offshore olie- og gasproduktion fjernes H₂S ofte ved injektion af kemikalier, kaldet



Figur 1. (a) Boksdiagram for nuværende tilsætning af scavenger i naturgasstrømmen nedstrøms 3-fase separatoren, (b) skitse af den foreslåede proces.

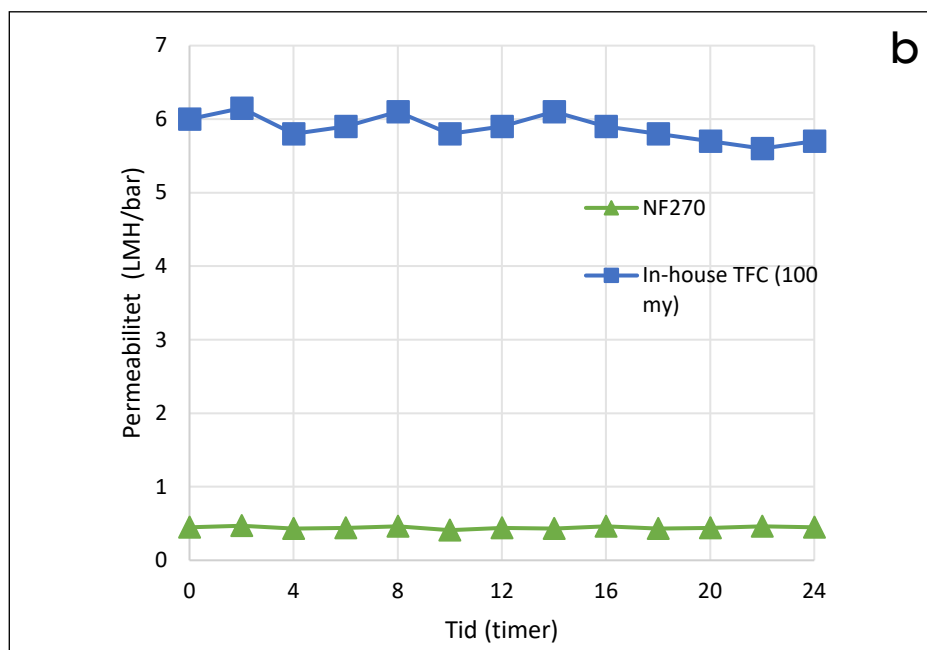
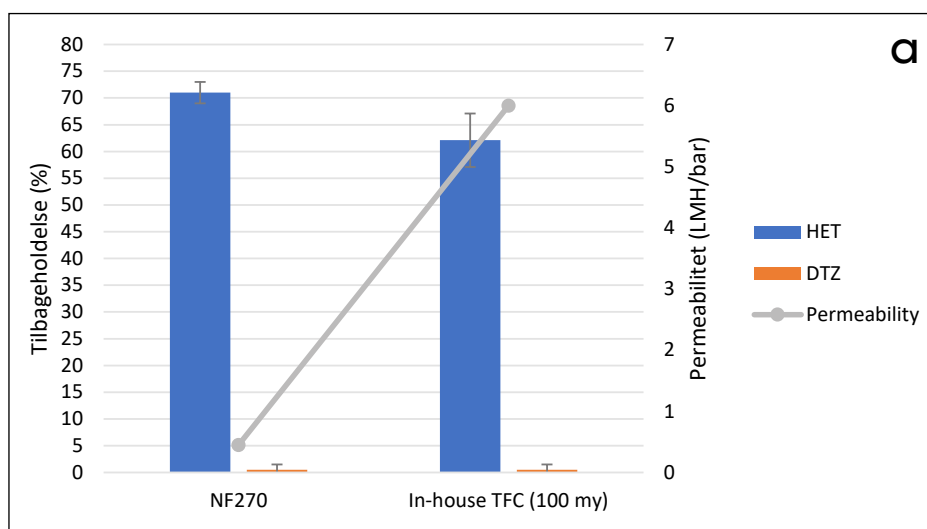


Figur 2. Scavenging-reaktion [1].

H₂S scavengers, som omdanner H₂S til væsentligt mindre skadelige stoffer. Typisk tilsættes den anvendte scavenger i naturgasstrømmen nedstrøms

den primære gas-olie-vand separation (processen er skitseret i figur 1a).

Den H₂S scavenger, der bruges i den danske del af Nordsøen, er en basisk



Figur 3. Nanofiltrering af scavenger-spildevand med NF270 (Filmtech) og en in-house syntetiseret nanofiltreringsmembran. (a) Tilbageholdelse af HET og DTZ og permeabilitet. (b) Permeabilitet ved filtrering over 24 timer [2,3].

vandig opløsning (30-60 wt%) af 1,3,5-tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazin (HET). Opløsningen dispergeres i naturgassen, hvorefter H₂S absorberes i dråberne og reagerer med HET i vandfasen (scavenging-reaktionen med HET er vist i figur 2). Det alment accepterede reaktionsforløb er to på hinanden efterfølgende substitutioner af nitrogen med svovl i triazin-ringen ved frigivelse af et mono-ethanolamin (MEA) molekyle for hvert trin.

HET, MEA og 5-(2-hydroxyethyl)hexahydro-1,3,5-dithiazin (DTZ) kan findes i industrielle prøver efter reaktionen (såkaldt spent scavenger), mens mellemproduktet 3,5-bis-(2-hydroxyethyl)hexahydro-1,3,5-thiadiazin (TDZ) typisk ikke kan detekteres.

Industriel praksis er at tilsætte HET i stort støkiometrisk overskud for at forøge reaktionshastigheden og sikre, at H₂S elimineres. Det betyder, at den vandfase, der separeres fra naturgassen nedstrøms injektionspunktet, indeholder væsentlige mængder ikke-reageret (unspent) HET (93-123 g/L målt i fem forskellige prøver) og reaktionsprodukterne DTZ (17-47 g/L) og MEA (30-40 g/L) (spent scavengers), hvilket udgør en karakteristisk spildevandsstrøm meget høj i COD (op til 320 g/L) [1]. Selvom volumen af denne strøm er lille i forhold til den totale mængde af produceret vand, er håndteringen problematisk på grund af risiko for udfældninger forårsaget af potentiel polymerisering af DTZ [2]. Det er derfor ikke ualmindeligt, at denne spildevandsstrøm udledes ubehandlet til recipienten på grund af manglende brugbare alternativer.

HET er i forbindelse med brug offshore klassificeret som værende et såkaldt "gult" kemikalie (jf. the Harmonized Offshore Chemical Notification Format), hvilket betyder, at kemikaliet generelt kan udledes, selvom det kan udgøre en risiko for havmiljøet. HET er desuden et dyrt kemikalie, og op til 50 procent af de samlede omkostninger til kemikalieforbrug offshore går til H₂S scavenging. Der er dermed både et miljømæssigt og et økonomisk incitament til at genindvinde og recirkulere ikke reageret triazin (unspent scavenger) og rense den resterende spildevandsstrøm.

I forskningsprojektet ZeroH2S, som er støttet af forskningscenteret Danish Offshore Technology Centre, har vi demonstreret proof-of-concept for en proces, hvor en væsentlig del af HET genindvindes fra spildevandsstrømmen ved nanofiltrering, og hvor permeatet fra filtreringen renses ved hydrotermisk oxidation (processen er skitseret i figur 1b).

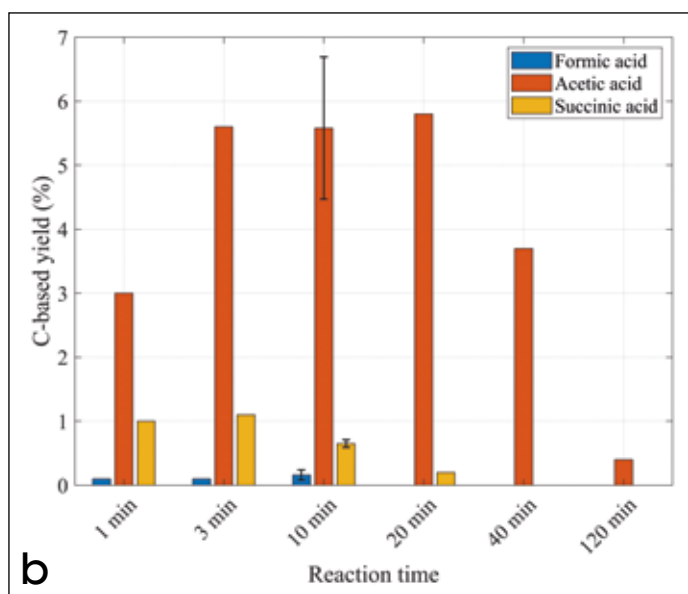
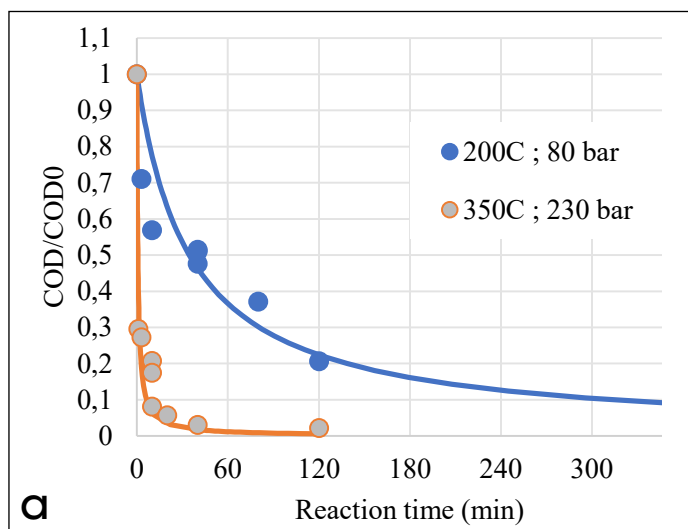
Genindvinding af HET

Screening af et udvalg af kommercielt tilgængelige nanofiltreringsmembraner og en lavtryks omvendt osmose membran viste, at den udbredte NF270 nanofiltreringsmembran fra Filmtech ved et recovery på 50 procent og en permeabilitet på 0,45 LMH/bar kan tilbageholde HET med ~71 procent, mens der ingen målbar tilbageholdelse (< 0,5 procent) er af det primære reaktionsprodukt DTZ [3,4] (se figur 3a på side 13).

Filtreringstest over 24h giver en stabil flux (figur 3b), som stemmer overens med den lave ledningsevne for spildevandet, der kun indeholder få ioner i lave koncentrationer, og således har et lavt fouling- og scalingpotentiale, når DTZ filtreres fra. Igangværende forskning undersøger, hvorvidt separationen af HET fra DTZ kan forbedres ved at modificere nanofiltreringsmembranen. Indtil videre har ændring af membranens tykkelse kunne forøge permeabiliteten op til 6 LMH/bar og bibeholde næsten samme separation af HET og DTZ [4], og der arbejdes videre med at undersøge effekten af forskellige additiver til membranens filtreringslag.

Rensning af permeat

Hydrotermisk oxidation er en vandrensningsteknologi, hvor



Figur 4. Hydrotermisk rensning af permeat. (a) Relativ fjernelse af COD som funktion af reaktionstid. (b) Eksempel på forekomst af karboxyl-syre mellemprodukter ved 350°C og 230 bar [1].

tryksat atmosfærisk luft eller anden ilt-kilde bruges som oxidationsmiddel i en proces under forhøjet temperatur og tryk. Den hydrotermiske oxidation kan afhængig af temperatur, tryk og reaktionstid reducere COD i spildevandet op til 98 procent (se figur 4a).

Ved en for processen forholdsvis lav temperatur (200°C) og moderat tryk (80 bar) blev COD reduceret 43 procent i løbet af 10 minutter, mens nærkritiske betingelser (temperatur: 350°C; tryk: 230 bar) reducerede COD med 80 procent [1]. Øget reduktion blev fundet ved længere reaktionstid, og spildevandets hovedbestanddele, HET, DTZ og MEA, blev omdannet inden for 1 minut. Oxidationsprocessen resulterede i fuldstændig mineralisering af organisk nitrogen og sulfat til primært ammonium og sulfat. Slutprodukter fra reaktionen er desuden molekyllært nitrogen (N_2) og kuldioxid. Resterende kulstof (4-8 procent udbytte baseret på kulstofbalancen) er som mellemprodukter bundet i kortkædede bionedbrydelige karboxylsyrer såsom myresyre, ravsyre og eddikesyre, hvor fordelingen afhænger af reaktionsbetingelserne (se figur 4b [1]). Også som mellemprodukter identificeres pyradiner og pyraziner i lave koncentrationer, der dog ligeledes nedbrydes ved øget reaktionstid. Sammenlignet med det ubehandlede spent scavenger spildevand reducerer den hydrotermiske rensning spildevandets økotoxicitet overfor bakterier med mere end 91 procent og mellem 48 til 86 procent overfor alger, igen afhængig af reaktionsbetingelser [5].

Potentialet

Processen er dokumenteret i laboratoriet, og de detaljerede data kan findes i artiklerne i referencelisten. Næste skridt er at demonstrere processen i pilotskala, hvilket der, i samarbejde med det danske firma Aquarden, som er specialiseret i højtryks- og højtemperatur (HTHP)-processer, søges støtte til, kan ske i 2023-24. Samtidig skal scavenging-potentialet af HET-koncentratet fra membranfiltreringen undersøges, og membranens egenskaber videreudvikles, så separationen af HET fra DTZ forøges. På sigt er målet, at forbruget af kemikalier til offshore fjernelse af H_2S reduceres væsentligt til gavn for både miljøet, i form af reduceret udledning af kemikalier til havmiljøet og mindsket CO_2 -aftryk til kemikalietransport og færre udgifter til kemikalier for operatørerne.

E-mail:

Jens Muff: jm@bio.aau.dk

Referencer

- Montesantos, N., Nikbakht Fini, M., Muff, J., & Maschietti, M. (2022). Proof of concept of hydrothermal oxidation for treatment of triazine-based spent and unspent H_2S scavengers from offshore oil and gas production. *Chemical Engineering Journal*, 427, [131020]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131020>.
- Wylde, J.J., Taylor, G.N., Sorbie, K.S., Samaniego, W.N., (2020) Formation, chemical characterization and oxidative dissolution of amorphous polymeric dithiazine (apDTZ) during the use of the H_2S scavenger monoethanolamine-triazine, *Energy Fuels* 34 (8), 9923-9931, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01402>.
- Nikbakht Fini, M., Montesantos, N., Maschietti, M., & Muff, J. (2021). Performance evaluation of membrane filtration for treatment of H_2S scavenging wastewater from offshore oil and gas production. *Separation and Purification Technology*, 277, [119641]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119641>.
- Khalil, A., Montesantos, N., Maschietti, M., & Muff, J. (2022). Facile fabrication of high performance nanofiltration membranes for recovery of triazine-based chemicals used for H_2S scavenging. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), [108735]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108735>.
- Montesantos, N., Skjold, L.M., Baun, A., Muff, J. & Maschietti, M. (2023). Reducing the environmental impact of offshore H_2S scavenging wastewater via hydrothermal oxidation. *Water Research*, 230, [119507]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119507>.