

# 油气井新型脱硫剂的评价

陈景军,刘向军,徐福刚

(中国石化胜利油田分公司河口采油厂,山东 东营 257200)

**摘要:**套管加入液体脱硫剂工艺已规模应用于油气井脱硫领域。现场应用过程中,含水较低的油气井脱硫效果不佳。针对这一问题,合成了一种新型脱硫剂 BHS-1。新型脱硫剂在分子结构中增加油溶性基团,使得药剂在原油中的分配系数更高,溶解性更好。新型脱硫剂在温度 140℃ 时脱硫率达 86.7%,100℃ 时反应产物不发生逆反应,尤其适用于低含水油气井硫化氢的脱除。现场实验后取得明显效果。

**关键词:**硫化氢;含硫化氢油井;新型脱硫剂;套管加药

**中图分类号:**TE39 **文献标志码:**A

## Evaluation of novel desulfurizer for oil and gas wells

CHEN Jingjun, LIU Xiangjun, XU Fugang

(Hekou Oil Production Plant of Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257200, China)

**Abstract:** The process of adding liquid desulphuriser to the casing has been applied in the field of desulphurization of oil and gas wells on a large scale. During the field application, it was found that the desulphurization of oil and gas wells with low water content was ineffective. To address this problem, a new desulphurizing agent, BHS-1, has been developed, which adds oil-soluble groups to the molecular structure, resulting in a higher partition coefficient and better solubility in crude oil. The new desulfurizer has a desulfurization rate of 86.7% at 140 °C and a non-reverse reaction of reacting products at 100 °C. It is particularly suitable for the removal of hydrogen sulfide from low water-cut oil and gas wells. Obvious results were achieved after field experiments.

**Key words:** hydrogen sulfide; hydrogen sulfide bearing well; new desulfurizer; casing dosing

**引用格式:**陈景军,刘向军,徐福刚. 油气井新型脱硫剂的评价[J]. 复杂油气藏, 2023, 16(2): 237-240.

CHEN Jingjun, LIU Xiangjun, XU Fugang. Evaluation of novel desulfurizer for oil and gas wells[J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2023, 16(2): 237-240.

国内外不少油气井产出液含有硫化氢( $H_2S$ ),对油气井开发有较大影响,存在安全隐患<sup>[1-2]</sup>。胜利油田大量油气井高含硫化氢,以河口采油厂为例,油井伴生气中硫化氢含量超过危险临界浓度 150 mg/m<sup>3</sup> 的有 159 口井,超过即时危险浓度 450 mg/m<sup>3</sup> 的有 105 口井,其中超过 10 000 mg/m<sup>3</sup> 的有 18 口井,部分高含硫区块无法形成产能。在套管连续加入脱硫剂,去除产出液中的硫化氢,有较大的应用前景和经济效益<sup>[3]</sup>。套管加入液体脱硫剂工艺在油气井的应用已处于工业化阶段,国内目前常用的油气井脱硫剂以三嗪类为主,三嗪类脱硫剂与硫化氢发生亲核取代反应,生成不可逆水溶物,从而脱除油气中硫化氢<sup>[4,6]</sup>。在应用三嗪类脱硫剂过程中,胜利油田河口采油厂发现含水较低油气井应用效果不佳,如某含硫井采出液含水 30%,三嗪类脱硫

剂 HHT 理论加注量为 30 kg/d,正常生产实际加注量 400 kg/d,超出理论值十多倍,而含水 90% 以上的油气井脱硫效果也不佳。经分析认为,三嗪类脱硫剂属水溶性药剂,在含水较低的原油中的溶解度低,溶解量不足,从而影响脱硫效果;在高含水油气井中,药剂未及反应充分就随游离水流走。针对这种现象,河口采油厂对脱硫剂分子结构进行重新设计,对三嗪脱硫剂进行改性,在三嗪脱硫剂的分子结构中增加油溶性基团,合成了新型脱硫剂 BHS-1。根据相似相溶原理,药剂在油气中的分配系数更高,油溶性更好。现场实验表明新型脱硫剂脱硫效果好,尤其适用于低含水油气井。

收稿日期:2022-11-27;改回日期:2023-01-30。

第一作者简介:陈景军(1971—),高级工程师,现从事采油工程的研究工作。E-mail: cjj701219@sina.com。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

恒温箱:室温~150℃;便携式硫化氢检测仪:测量范围0~2 000 mg/m<sup>3</sup>;电子天平:精度0.000 1 g;圆底烧瓶;注射器:精度1 mL;恒温水浴等。

九水硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O),氯化钙(CaCl<sub>2</sub>),98%硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),均为分析纯。精密pH试纸,蒸馏水等。

### 1.2 脱硫率的测定

在通风橱中进行装置的连接(见图1)。圆底烧瓶使用胶塞盖封口,胶塞盖插入两支注射器长针头,后接直径大小合适的橡胶软管,连接处保持密封。测试硫化氢含量时,插入液面附近的针头接氮气,另一接口接硫化氢测试管,用氮气将硫化氢顶替进入硫化氢测试管。

称取1 g的九水硫化钠,用蒸馏水配制1%的硫化钠溶液。称取1.53 g 98%硫酸用蒸馏水配制1.5%稀硫酸溶液备用。

称取6 g配制好的1%硫化钠溶液,加入500 mL圆底烧瓶中,再加入约100 g的蒸馏水,随后加入0.1 mL脱硫剂原液,然后加入0.64 mL的1.5%硫酸溶液,盖好胶塞盖后摇匀,放入设定温度恒温水浴中反应10 min,后用硫化氢检测仪器检测瓶内气体中的硫化氢浓度。同时不加脱硫剂做空白实验对比测试硫化氢浓度。

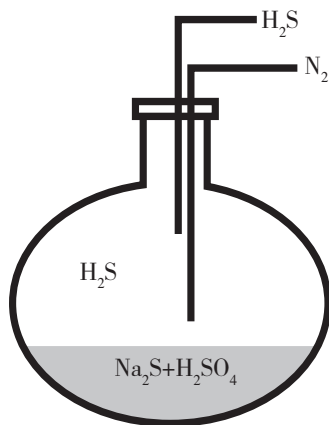


图1 脱硫率测定装置

脱硫率的计算:

$$X = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100$$

式中, $M_0$ 为空白样品中硫化氢测量值,mg/m<sup>3</sup>; $M_1$ 为加脱硫剂后样品中的硫化氢测量值,mg/m<sup>3</sup>;X为脱硫率,%。

### 1.3 溶解性测试

#### 1.3.1 水相溶解性测试

用蒸馏水将脱硫剂样品配成质量分数为10%的水溶液,用玻璃棒搅拌1 min,静置3 min后观察,溶液应呈均匀液体。

#### 1.3.2 油相溶解性测试

由于原油为黑色不透明液体,观察法无法有效判断脱硫剂和原油的相容性。实验用反相法,在观察管中加入0.5 g的原油,使用滴管把适量脱硫剂滴入观察管,至管内液体总量为5 mL。观察滴入过程的溶解现象,静置观察底部原油油样的变化情况。将观察管震荡5 min,静置1 min后观察各相液体分布情况。溶液应呈均匀液体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 新型脱硫剂的合成

反应原料溶解于醇类+苯类的混合溶剂中,然后加热至120~150℃,在催化剂的作用下反应4~6 h得反应产物,反应产物为合成的新型脱硫剂BHS-1,分子结构式如图2。

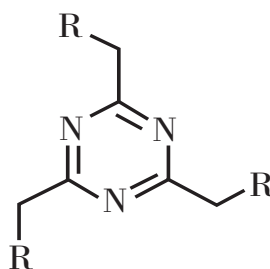


图2 新型脱硫剂的分子结构

其中R为直链或支链的长链烷基,这种改性三嗪类化合物具有强亲油性基团,使得BHS-1具有更好的油性。

### 2.2 脱硫剂的基本性质及溶解性

选取了现场常用的6种脱硫剂,与合成的新型脱硫剂BHS-1进行了平行实验。在室内测试了7种脱硫剂的物理性质(见表1),结果显示,合成的新型脱硫剂BHS-1具有与油水互溶的特性,而目前在用的脱硫剂大多为水溶性,这是由于新型脱硫剂BHS-1在合成时分子结构中增加了亲油性基团,使得BHS-1兼具水溶性和油溶性的特点。

### 2.3 脱硫剂脱硫性能及耐温性

针对部分含硫化氢井油层埋藏深、温度高的问题,开展了脱硫剂耐温性及脱硫性能实验。由于脱硫剂的脱硫效果在高温条件下难以评价,室内采取

了转换实验,即将脱硫剂密封后放入不同温度下恒温 24 h,之后将脱硫剂取出按照前述方法评价脱硫效果。所有脱硫剂加药量均为 500 mg/L,实验结果见表 2。

表 1 脱硫剂的基本性质

脱硫剂类型	气味	凝固点/℃	水溶性	油溶性	pH 值
HHT	有胺味	-12	与水互溶	不溶	10
BHS-1	有胺味	-25	与水互溶	与油互溶	10
DS-4	有胺味	-13	与水互溶	不溶	6
DS-6	有胺味	-15	与水互溶	不溶	3
DSH-9	有胺味	-10	与水互溶	不溶	6
HK-1	有胺味	-17	与水互溶	不溶	8
HK-2	有胺味	-17	与水互溶	不溶	5

表 2 脱硫剂在不同温度下的脱硫率 %

脱硫剂类型	恒温温度/℃						
	30	40	60	80	100	120	140
HHT	77.6	79.4	81.1	82.4	75.6	42.3	15.7
BHS-1	78.0	81.0	89.5	88.7	88.5	88.5	86.7
DS-4	37.8	40.6	41.7	53.1	42.6	41.7	41.4
DS-6	5.8	8.2	10.7	10.9	10.4	9.3	9.1
DSH-9	9.7	13.2	15.9	16.1	16.0	15.1	14.8
HK--1	46.7	53.8	55.1	54.6	53.4	53.1	52.2
HK-2	48.2	52.5	54.3	56.4	53.8	52.5	42.8

从实验结果可以看出,BHS-1 脱硫效果最好,HHT 也有较好的脱硫效果,其它脱硫剂则脱硫效果欠佳。HHT 为目前常用的三嗪类脱硫剂,BHS-1 为合成的新型脱硫剂。

随着温度的增加,HHT 和 BHS-1 的脱硫效果都随之增强,从 40 ℃开始,出现明显拐点,脱硫效果明显提高,到 80 ℃以后不再增强。BHS-1 的脱硫效果整体上优于 HHT,HHT 在 80℃以后脱硫性能下降,100 ℃以后急剧下降,BHS-1 显示了良好的耐温性,在 140 ℃以下脱硫效果基本不受影响,脱硫率达 86.7%。

2.4 脱硫剂反应产物的稳定性

针对脱硫剂与硫化氢反应后的产物,进行产物稳定性实验,检测实验反应物是否在高温下重新释放出硫化氢。检测物为 HHT 和 BHS-1,60℃条件下按照检测标准进行脱硫评价,反应结束后对反应溶液升高温度,测试是否有硫化氢产生(见表 3)。

表 3 反应产物高温稳定性评价

升温温度/℃	HHT 反应后溶液硫化氢释放量/(mg·m <sup>-3</sup> )	BHS-1 反应后溶液硫化氢释放量/(mg·m <sup>-3</sup> )
60	0	0
70	0	0
80	0	0
90	0	0
100	0	0

从实验结果来看,随着温度的升高,脱硫剂与硫化氢反应产物没有释放出硫化氢,实验证明温度即使到 100℃,也没有发生逆反应。

2.5 原油含水对脱硫剂效果的影响

为了更贴近生产实际、指导现场,实验选取 3 个含水等级的油井采出液作为实验对象,D501-X2 井,综合含水 54.9%,硫化氢含量 20 000 mg/m<sup>3</sup>;703P109 井,综合含水 90%,硫化氢含量 3 000 mg/m<sup>3</sup>;义页 P-1 井,综合含水 30%,硫化氢含量 12 000

mg/m<sup>3</sup>。脱硫剂加药量均为1 000 mg/L,实验温度70℃,脱硫率见表4。

从数据表中可以看出,常规脱硫剂在油相中的脱硫效果比水相中差,尤其是HHT产品比较明显。但是新型脱硫剂BHS-1在不同原油中的脱硫效果都能达到90%以上,具有明显的普适性。除BHS-1外,针对同一种脱硫剂产品,采出液综合含水越高,

脱硫剂的脱硫率越高,含水越低,脱硫率越低,BHS-1对低含水原油脱硫有更佳的效果,分析原因是硫化氢在原油中的溶解性更好,约为水中的2倍,采出液的综合含水越低,溶解于原油中的硫化氢越多。新型脱硫剂BHS-1分子结构中增加了油溶性基团,根据相似相容原理,药剂在原油中溶解度更高,对低含水原油脱硫效果更好。

表4 脱硫剂在不同原油含水等级下的脱硫率 %

含水	HHT	BHS-1	DS-4	DS-6	DSH-9	HK-1	HK-2
30	60.7	98.0	49	21.6	12.5	51.7	51.5
54.9	83.8	93	52	23.3	21.3	53	52
90	88	91.5	53.6	24.8	28.7	56.1	53.3

3 现场应用及效果

D501-P1井日产液7.3 t,日产油5.8 t,综合含水20%,硫化氢含量15 000 mg/m<sup>3</sup>。为确保安全生产,该井投产初期时采用套管加药脱硫,加入三嗪类脱硫剂900 kg/d,测试井口硫化氢含量20 mg/m<sup>3</sup>,改用新型脱硫剂BHS-1后,加药量600 kg/d,井口硫化氢含量为0。

4 结论

(1)随着温度的升高,常规脱硫剂的性能有所降低。新型脱硫剂BHS-1保持了良好的耐温性,在140℃以下基本上不会对脱硫效果产生影响。

(2)三嗪类脱硫剂HHT和新型脱硫剂BHS-1脱硫后产物稳定性好,温度到100℃也不会发生可逆反应。

(3)新型脱硫剂BHS-1对低含水原油硫化氢的脱除有更好的适用性。

参考文献:

[1] 孟国维,徐宏新,李志扬,等. 高含硫化氢油井试采生产的安全对策[J]. 油气田地面工程,2006,25(9):49-51.  
[2] 涂君君,张智,付建红,等. 高含硫油气井套管安全系数的合理取值[J]. 石油钻采工艺,2009,31(3):111-112.  
[3] 王潜. 辽河油田油井硫化氢产生机理及防治措施[J]. 石油勘探与开发,2008,25(3):349-352.  
[4] 李雁飞,李颖. 超重力脱硫技术[J]. 石油知识,2017,187(3):10-12.  
[5] 陈美航,赵成钢,沈家国,等. 三嗪类化合物的最新研究进展[J]. 铜仁学院学报,2013,15(1):137-139.  
[6] 陈景军. 含硫化氢井套管加药治理技术[J]. 复杂油气藏,2018,11(2):84-86.

(编辑 韩 枫)

(上接第236页)

3 结论与认识

(1)斜向器锚定工艺、自由段开窗技术、长裸眼轨迹控制技术、提高机械钻速措施、固完井技术等方面的优化改进,提高了侧钻成功率,缩短了钻井周期,提升了侧钻井的效益。

(2)侧钻过程中使用无线随钻仪,可以根据实时变化及时调整井眼轨迹,实现与设计轨迹高度吻合。

(3)PDC钻头+新型螺杆钻具组合为主导的侧钻提速提效技术,单趟钻具组合使用时间同比延长近80 h,减少了起下钻频次,大幅提升了侧钻井平均机械钻速。

(4)通过强化下尾管前井筒的准备,优化水泥浆体系性能和固井参数,提升了侧钻裸眼段及重叠段固井质量。

参考文献:

[1] 郭伟,孙树强,杨伟. 井下作业[M]. 北京:石油工业出版社,2012:324.  
[2] 黄万龙,饶开波,高学生,等. 大港油田侧钻井提速技术研究与现场试验[J]. 长江大学学报(自科版),2015,12(25):42-45.  
[3] 晁文学,林勇. 中原油田Ø118mm井眼钻井固井技术[J]. 天然气工业,2002,22(2):54-55.

(编辑 韩 枫)