

含硫化氢井套管加药治理技术

陈景军

(中国石化胜利油田分公司河口采油厂, 山东 东营 257200)

摘要:胜利油田河口采油厂大量油井产出硫化氢, 存在安全隐患, 并对生产设施造成腐蚀。在对脱硫工艺进行调研的基础上, 选择一种三嗪类有机化合物作为脱硫剂。通过室内模拟研究, 确定了加药浓度为产出液硫化氢含量的15%, 优化了加药量。通过13井次现场试验, 油井平均硫化氢含量由3 000 mg/L下降至20 mg/L, 有效率为100%。

关键词:硫化氢 油井 脱硫剂 套管加药

中图分类号:TE39 **文献标志码:**A

Casing dosing treatment technology for hydrogen sulfide – bearing wells

CHEN Jingjun

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

Abstract: For the potential safety hazard and the problem of corrosion to production facilities caused by hydrogen sulfides (H_2S), which are produced by a lot of oil wells in Hekou oil production plant, an organic compound of triazine was selected as desulfurizer based on the studies of the desulfurization process. Indoor simulation results showed that the concentration of the desulfurizer was determined to be 15% of hydrogen sulfide in the produced liquid. Through field tests in 13 wells, the average concentration of H_2S was reduced from 3 000 mg/L to 20 mg/L, with an effective rate of 100%.

Key words: hydrogen sulfide; oil well; desulfurizer; casing dosing

胜利油田河口采油厂的渤南、大北、义和等油田的油井生产过程中有400余口井产出硫化氢, 其中超过危险临界浓度150 mg/m³的有150口井, 超过即时危险浓度450 mg/m³的有107口井, 成为重大安全隐患^[1]。按照规定, 对应产出液流程的安全防护需要配备大量的报警仪、检测设备、正压式呼吸器等, 造成油田开发成本急剧上升。另外, 含硫化氢产出液在举升、集输过程中, 对油井井筒、地面集输管网、后端站库设施造成腐蚀^[2]。据统计, 含硫化氢井的检泵周期比同区块不含硫化氢井平均短210天, 含硫集输管线的更新维护频次是不含硫集输管线的2倍以上。在含硫化氢井上进行套管加药, 实施源头治理, 具有较强的现实意义和较高的经济价值^[3]。

目前, 国外在集输管线除硫方面广泛采用了液体脱硫工艺。针对不同应用, 液体脱硫剂种类繁多, 主要以聚醛类、醇胺类、醇醚类和三嗪类为主。国内有关油井液体脱硫工艺的应用和研究报道很少, 脱

硫剂在油井脱硫领域的应用尚处于理论研究和探索阶段, 工业化应用尚属空白^[4]。液体除硫技术近几年兴起于国外, 采用吸收型化合物与 H_2S 发生可逆化学反应生成无害水溶物, 从而达到脱除油气中 H_2S 的目的^[4-5]。河口采油厂在含硫化氢井调查和室内实验的基础上, 针对性采用脱硫剂在套管连续加药, 现场应用后取得了较好的效果。

1 脱硫工艺选择

国内外脱除 H_2S 的方法分为干法、湿法和生物方法三大类, 并以干法和湿法为主^[4]。干法脱硫需建地面设施, 投资与占地较多, 另外将井下 H_2S 导至地面, 增加了人员中毒的风险。常见的湿法脱硫剂包括: 无机碱(如NaOH、NaHCO₃等)和有机碱

收稿日期: 2018-01-03; 改回日期: 2018-03-13。

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。

(如醇胺)。强无机碱有较强的腐蚀性,会对操作人员和管线造成伤害,产物为 NaHS 或 Na₂S,均具有毒性;同时采出液呈强碱性容易造成管线结垢。醇胺可以高效吸收混合油气中的 H₂S,反应生成硫醇,硫醇在水中溶解度较低,易沉淀结垢堵塞管线;同时硫醇不稳定,易发生分解反应。根据调研的结果,选择了一种三嗪类有机化合物作为脱硫剂,该药剂低毒、可生物降解,反应产物易溶于水,有一定的防腐作用。反应产物随油水进入油水处理系统,油水分离后随注入水回注地层。药剂脱硫原理为三嗪化合物和 H₂S 之间发生亲核取代反应,药剂进入油水混合液,与油气中的 H₂S 反应,生成水溶性的反应产物,实现 H₂S 的有效吸收。按照源头治理的原则,在套管连续加入脱硫剂,去除产出液中的硫化氢,在我国有较大应用前景^[6]。

2 室内试验

2.1 室内模拟加药量实验

在实验室内,模拟了脱硫剂在 45℃、80℃ 条件下的硫化氢吸收过程。

2.1.1 实验仪器

1 000 mL 广口瓶;
恒压滴液漏斗;

恒温鼓风干燥箱;
泵吸式硫化氢检测仪(测量范围 0 ~ 2 000 mg/L)。

2.1.2 实验步骤

(1)称取 0.18 g 的 Na₂S · 9H₂O,加入 1 000 mL 广口瓶中,再加入约 200 g 的去离子水,盖上接好检测管和恒压滴液漏斗的橡胶塞,保持泵吸式硫化氢检测仪的检测管一直在反应液面以上。然后在恒压滴液漏斗加入 0.85 mL 的 15% H₂SO₄ 溶液,5 min 后用硫化氢检测仪器检测广口瓶内气体中的硫化氢浓度。

(2)滴加一定量的脱硫剂,滴加完毕后,放入恒温鼓风干燥箱。每隔 10 min,开启硫化氢检测仪检测广口瓶内硫化氢的浓度。

(3)除硫率的计算。

2.1.3 实验数据

从表 1 和表 2 的实验数据分析,在温度相同的条件下,随着药剂加药量的提高,药剂反应 10 min 后的除硫率提高。在 80℃ 的条件下,加入 450 mg/L 的脱硫剂,10 min 后可以完全吸收体系内的硫化氢,加入 300 mg/L 的脱硫剂,30 min 后可以吸收体系内的硫化氢。根据实验数据,加药浓度为产出液硫化氢含量的 15%。

表 1 温度 80℃测试数据

样品名称	加药浓度/(mg · L ⁻¹)	H ₂ S 浓度/(mg · L ⁻¹)				10 min 除硫率/%
		0 min	10 min	20 min	30 min	
反应体系	1 200	2 000	0	0	0	100
反应体系	450	2 000	0	0	0	100
反应体系	300	2 000	90	20	0	88
反应体系	200	2 000	200	120	80	71

表 2 温度 45℃测试数据

样品名称	加药浓度/(mg · L ⁻¹)	H ₂ S 浓度/(mg · L ⁻¹)				10 min 除硫率/%
		0 min	10 min	20 min	30 min	
反应体系	1 200	2 000	0	0	0	100
反应体系	450	2 000	30	10	0	96
反应体系	300	2 000	120	25	0	84
反应体系	200	2 000	250	200	120	62

2.2 脱硫剂加药量实验

2.2.1 实验准备

实验设备:便携式 H₂S 气体测试仪(相关配件)、烧杯、塑料桶(5 L)。

2.2.2 实验方案

结合气体测试的特性,实验采用密闭式气体收集装置,保证采集样本中气体不扩散,不流失。实验

使用 5 L 塑料桶,内盖开有仅适合检测管通过的小孔,垫入一次性薄膜后盖紧,形成密封效果,测试时用检测管插入刺穿薄膜。此设计气体密性好,采样后至检测前无气体泄漏。

取样前在密闭容器内加入相应药量,在油井取样阀门处取采出液样 1 L,密封,摇晃震荡使药剂与样品充分混合,10 min 后用 H₂S 测试仪检测密闭型

料桶内 H_2S 气体含量。测试方法为将硫化氢检测软管插入取样桶中检测液面以上,检测气相中硫化氢含量。

2.2.3 测试数据

L68-1 油井,井深 3 300 m,液量 $5.5 \text{ m}^3/\text{d}$,测试体系 pH 值 7.5,现场检测伴生气中含有硫化氢 $100\,000 \text{ mg/L}$ 。根据采出液的硫化氢浓度,设计加药浓度 $10\,000 \text{ mg/L}$, $15\,000 \text{ mg/L}$,测试 10 min 后硫

化氢的残余量(见表 3),根据测试结果,确定加药量为 $15\,000 \text{ mg/L}$ 。

表 3 L68-1 井实验数据

样品名称	加药浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2S 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		0 min 除硫率/%
		5 min	10 min	
空白采出液	0	100 000	100 000	—
加药采出液	15 000	100	20	99.9
加药采出液	10 000	1 500	1 000	99.0

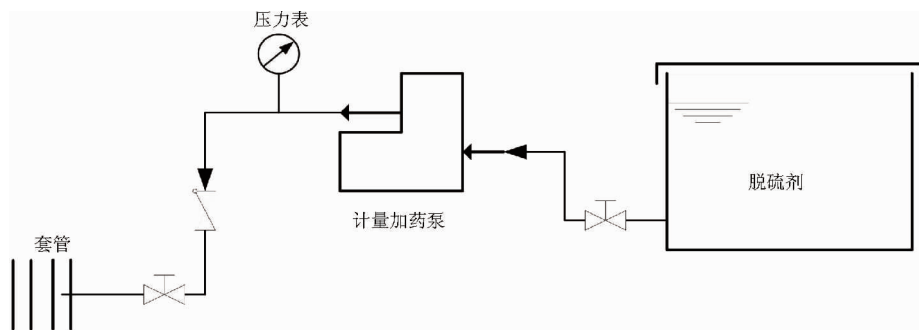


图 1 套管加药流程

3 现场应用

3.1 方案确定

(1)选井原则为:产出硫化氢含量较高(大于 100 mg/L)的井;套压小于 5 MPa 的井。

(2)加药工艺采用套管连续加药,工艺流程见图 1。为使井筒内形成连续的加药场,最初 3 天加药量为正常加药量的 2 倍。加入脱硫剂后定期检测采出液中气相的硫化氢气体浓度,统计加药量与测试浓度间的关系,确定最佳的加药量。

3.2 实施效果

现场在 13 口井实施加药,均取得较好的脱硫效果。油井平均硫化氢含量由 $3\,000 \text{ mg/L}$ 下降至 20 mg/L ,有效率 100%。

典型井例: L68-1 井,伴生气中硫化氢含量 $100\,000 \text{ mg/L}$ 。脱硫剂从套管加入井底,第一阶段为冲击加药阶段,周期 7 天,加药量 $500 \sim 700 \text{ kg/d}$,此阶段硫化氢浓度大幅度下降至零;第二阶段为减量加药阶段,周期 14 天,加药量 $300 \sim 500 \text{ kg/d}$,此阶段伴生气硫化氢含量波动较大,为 $0 \sim 1\,200 \text{ mg/L}$;第三阶段为稳定加药阶段,加药量优化为 330 kg/d ,加药后伴生气硫化氢含量 $0 \sim 20 \text{ mg/L}$,达到安全生产要求。

4 结论

(1)室内评价表明,脱硫剂去除硫化氢效果明显,用量为产出液硫化氢含量的 15%。

(2)L68-1 井加入脱硫剂 $15\,000 \text{ mg/L}$,10 min 除硫率能够达到 99.9%,脱硫剂现场脱硫效果良好。

(3)现场试验使用脱硫剂从套管加入井底,有效率达 100%。

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] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. 沉积学报,1985,3(4):109-120.

(编辑 韩 枫)