

不同形态硫化物对稠油热采硫化氢产生的贡献分析

官俊峰¹,王秋霞²,刘岩²

(1.中国石化胜利油田分公司科技处,山东东营 257000;

2.中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东东营 257001)

摘要:随着开发的不断进行,稠油热采过程中硫化氢的产生量不断增加,尤其是在蒸汽驱区块硫化氢的产生量呈现急剧增加的趋势,严重影响了稠油热采区块的安全生产。为了进一步明确稠油热采过程中硫化氢的产生原因,对稠油热采过程中的含水量、处理温度和处理时间等因素进行了分析。研究表明,目标稠油在含水量为20%,处理温度为260℃,处理时间为48h的条件下,不同形态的硫化物能够最大程度地转化为硫化氢;硫醇硫和硫醚硫在稠油热采条件下对硫化氢的产生有贡献,噻吩硫在稠油热采条件下对硫化氢的产生无贡献。分析不同形态硫化物对稠油热采硫化氢产生的贡献,可为高含硫区块的开发及制定相应的防治措施提供技术支持。

关键词:稠油热采 硫化氢 硫醇硫 硫醚硫 含水量 处理温度 处理时间

中图分类号:TE345

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2015)04-0093-04

Analysis on contribution of different forms of sulfides to hydrogen sulfide produced in the process of heavy oil thermal recovery

Gong Junfeng¹, Wang Qiuxia², Liu Yan²

(1.Science and Technology Department, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province,

257000, China; 2.Research Institute of Petroleum Engineering, Shengli Oilfield Company, SINOPEC,

Dongying City, Shandong Province, 257001, China)

Abstract: With the exploitation of heavy oil reservoir, hydrogen sulfide released in the process of heavy oil thermal recovery continually increases. Especially in steam drive block, the discharge of hydrogen sulfide surges, detrimentally affecting the safety production of the heavy oil thermal recovery block. In order to further understand the mechanism of the generation of hydrogen sulfide in the process of heavy oil thermal recovery, factors such as the water content, the processing temperature and the processing time were tested. The results show that the transformation of different forms of sulfides to hydrogen sulfide can be maximized under the conditions of 20% of water content, 260℃ of processing temperature and 48 h of processing time for the target heavy oil. In the process of heavy oil thermal recovery, mercaptan sulfur and thioether sulfur contribute to the generation of hydrogen sulfide, while thiophenic sulfur has no contribution. Analysis on contribution of different forms of sulfides to sulfide hydrogen produced in the thermal recovery of heavy oil can provide technical supports for the corresponding prevention measures in the exploitation of high sulfur block.

Key words: heavy oil thermal recovery; hydrogen sulfide; mercaptan sulfur; thioether sulfur; water content; processing temperature; processing time

原油中已知的硫化物包括硫化氢、硫醇硫、硫醚硫、二硫化物、噻吩硫及其同系物等。在一定的条件下不同的硫化物能够发生形态的转化,特别是

在水热作用下,原油中不同形态的硫化物在转化过程中会生成硫化氢^[1-5]。胜利油区孤岛油田原油含硫量较高,平均约为1%。随着稠油热采的深入,地

收稿日期:2015-05-21。

作者简介:官俊峰(1964—),男,山东淄博人,高级工程师,博士,从事油气田开采科研和管理工作。联系电话:13854656500,E-mail:gongjunfeng.slyt@sinopec.com。

层温度可达200℃以上。在此温度和地质条件下,高硫原油中不同形态的硫化物会发生水热反应,产生大量的硫化氢。硫化氢是一种剧毒和强腐蚀性的气体,在稠油热采过程中产生的硫化氢将危害人体健康并对石油设备造成损害。因此,研究稠油热采过程中硫化氢的产生规律,分析不同形态硫化物对稠油热采硫化氢产生的贡献,能够为稠油热采工艺参数的设计提供依据,以便减少稠油热采过程中硫化氢的产生并采取相应措施消除硫化氢对人体和设备的危害。

1 实验部分

实验设备 以胜利油区孤岛油田GD2-27-530井的取样稠油为实验对象。应用高温高压哈氏合金反应釜考察不同条件下稠油热采过程中硫化氢生成情况。其中,耐压取样器可以在线获得釜内气相组分样品,冷却后便于送检。

实验过程 将一定质量的目标脱水原油加入到高温高压反应釜中,按照不同的实验条件加入蒸馏水,密闭高温高压反应釜,然后氮气试压以考察其密闭性,密闭性良好后放掉氮气,加热釜体至釜内温度达到实验温度,处理至设定时间后,通过减压阀,用取样器抽取混合气体,待取样器冷却后,将气体转入气袋中送样分析。

实验分析方法 对于原油中不同形态的硫化物,除总硫、硫化氢和硫醇硫有标准分析方法之外,其他硫化物的分析皆采用文献分析方法^[6]。其中,采用炼厂气组成分析方法即气相色谱法对模型化合物气相进行分析;采用GB/T 11060.10—2014^[7]测定硫化氢质量浓度;采用GB/T 17040—2008^[8]测定总硫质量分数;采用锌粉还原-电位滴定法^[6]测定总活性硫质量分数;采用GB/T 1792—1988^[9]测定硫醇硫质量分数;采用碱洗-锌粉还原-电位滴定法测定二硫化物质量分数^[10];采用描示波极谱法^[11]测定元素硫质量分数;采用四乙酸铅电位滴定法^[11]测定硫醚硫质量分数;采用差减法测定噻吩硫质量分数。

实验方案 研究了含水量、处理时间、处理温度对稠油硫化氢生成情况的影响,以确定不同形态硫化物的变化规律。其中,含水量考察条件为:在处理时间均为48 h,处理温度分别为200,240和280℃的条件下,含水量分别为0,10%,20%,30%,40%和50%时硫化氢的生成情况。处理时间考察条件为:在含水量均为20%,处理温度分别为200,240和280℃的条件下,处理时间分别为4,16,24,48,

72,96和120 h时硫化氢的生成情况。处理温度考察条件为:在含水量为20%,处理时间为48 h的条件下,处理温度分别为160,180,200,220,240,260,280和300℃时的硫化氢生成情况。

2 实验结果

2.1 影响因素分析

在处理时间均为48 h,处理温度分别为200,240和280℃的条件下,不同含水量产生的硫化氢质量浓度不同(图1),处理温度越高硫化氢质量浓度越大;但其趋势都是随含水量的增加,硫化氢质量浓度先增加后降低,且都是在含水量为20%时达到峰值。因此,可以认为含水量为20%时,不同形态的硫化物能够最大程度地转化为硫化氢。

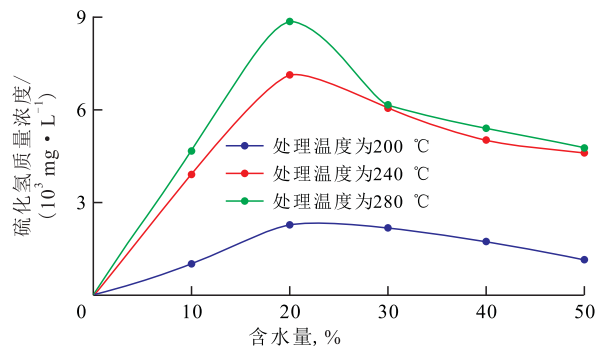


图1 不同温度下硫化氢产出质量浓度随含水量的变化

Fig.1 Variations of concentration of produced hydrogen sulfide with water content at different temperatures

在含水量为20%,处理温度分别为200,240和280℃的条件下,产生的硫化氢质量浓度不同(图2),温度越高产生的硫化氢的质量浓度越大。但其共同的规律是随着处理时间的增加,产生硫化氢的质量浓度增加,起初的增加速度快,后来逐渐趋于平稳,且温度越高趋于平稳的时间越短。当处理时间大于48 h以后,硫化氢的质量浓度几乎不再增加。

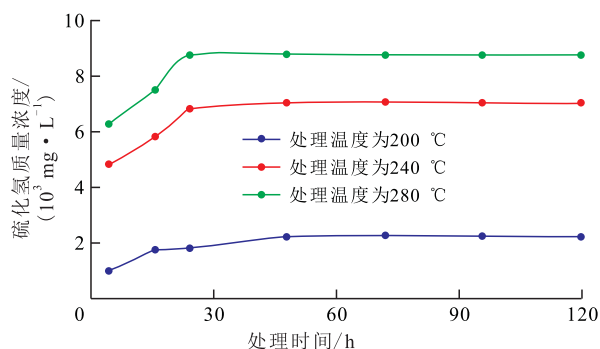


图2 不同温度下硫化氢产出质量浓度随处理时间的变化

Fig.2 Variations of concentration of produced hydrogen sulfide with processing time at different temperatures

在含水量为20%,处理时间为48 h的条件下,随处理温度升高,原油中产出硫化氢的质量浓度逐渐增加,然后趋于平稳,且大于260 ℃时,产生的硫化氢质量浓度基本不变(图3)。因此,在含水量为20%、处理温度为260 ℃、处理时间为48 h时,稠油中可产生硫化氢的不同形态的硫化物基本发生了转变,达到了硫化氢生成质量浓度的最大值。

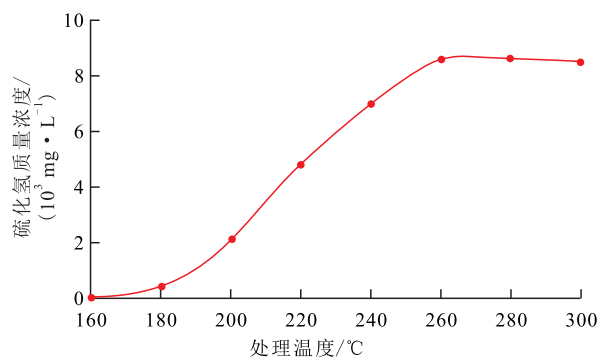


图3 硫化氢的产出质量浓度随处理温度的变化

Fig.3 Variations of concentration of produced hydrogen sulfide with processing temperatures

通过对各影响因素的分析认为,在含水量为20%,处理时间为48 h,处理温度为260 ℃的条件下,稠油中不同形态的硫化物能够发生最大程度的转化。进一步考虑到蒸汽热采地层有效温度一般为160~260 ℃。因此,研究不同形态硫化物对稠油热采硫化氢产生贡献的条件为:含水量为20%,处理时间为48 h,处理温度为160~260 ℃。

2.2 不同形态硫化物的贡献

对含水量为20%,处理时间为48 h,不同温度条件下稠油样品硫化氢的生成情况进行了分析(图4)。其中,单次产出质量浓度曲线指的是该温度条件下,处理后产生的硫化氢的质量浓度;且每次检测后,把产生的硫化氢排空,然后继续升温处理。加和产出质量浓度曲线指对应温度条件下产生的

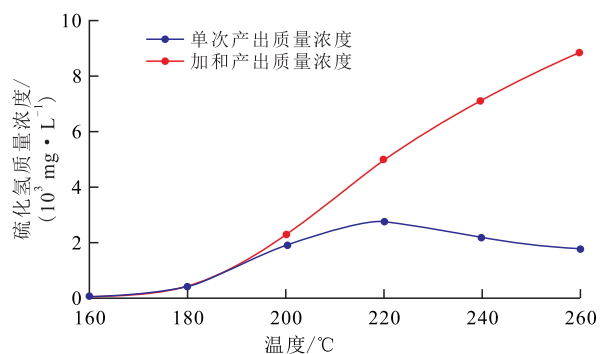


图4 硫化氢的单次产出质量浓度与加和产出质量浓度随温度的变化

Fig.4 Variations of single and cumulative concentrations of produced hydrogen sulfide with processing temperature

硫化氢质量浓度为该温度条件下产生的硫化氢质量浓度加上之前不同温度处理时产生硫化氢质量浓度的总和。由此来考察不同形态硫化物的转化情况。从图4可以看出,随处理温度升高总的硫化氢质量浓度逐渐增加,且不同温度条件下生成的硫化氢质量浓度并不相同。取孤岛油田GD2-27-530井稠油进行测试,结果表明原油中总硫元素的质量分数为3.2%。利用上述分析测定方法,对不同形态的硫化物进行测定,其中元素硫质量分数为0.3%、硫醇硫质量分数为1.7%、二硫化物质量分数为3.3%、硫醚硫质量分数为28.50%、噻吩硫质量分数为66.20%。根据不同硫化物对应的键能,推断在该处理温度条件下硫化物能否发生反应产生硫化氢,并确定其转化程度为部分转化或全部转化(表1)。

表1 不同温度条件下不同形态硫化物的分解情况
Table1 Amount of different forms of sulfides under different temperature conditions

温度/℃	裂解的硫化物形态	以单次硫化氢质量浓度折合后分解硫化物的质量百分比,%
180	硫醇硫	1.64
200	少量硫醇硫和二硫化物,还有部分硫醚硫	8.80
220	部分硫醚硫	12.66
240	部分硫醚硫	10.03
260	部分硫醚硫和噻吩硫	8.20

实验结果表明,该稠油为典型的高硫原油;油样未检测到硫化氢,主要是因为现场没有采取密闭取样,导致油样中的硫化氢逸出;对比不同形态的硫化物和处理温度,在180 ℃条件下,元素硫和硫醇硫基本完全转化,200 ℃条件下转化的是少量硫醇硫和二硫化物,以及部分硫醚硫,260 ℃条件下转化的是部分硫醚硫和噻吩硫。其中,噻吩硫可能因实验误差而产生。

2.3 模型验证

根据稠油油样的分析结果,选择十二硫醇、辛硫醚和硫杂环戊二烯为模型化合物进行含水量为20%、处理温度为260 ℃水热处理48 h。对其产生的气体进行了炼厂气组分分析,由结果(表2)可以看出,在该处理条件下硫醇硫和硫醚硫在转化过程中确有硫化氢产生,而噻吩硫性质稳定未有硫化氢

表2 模型化合物水热处理后气体组成质量百分比

模型化合物	N ₂ (系统自带)	O ₂ (系统自带)	H ₂ S	甲烷	总计
十二硫醇	98.24	1.11	0.54	0.11	100.00
辛硫醚	99.01	0.87	0.07	0.05	100.00
硫杂环戊二烯	99.22	0.78	0	0	100.00

产生。

因此,可以通过分析稠油油样中的不同硫化物形态,改变稠油热采工艺参数,如减少注入蒸汽的量或者热采转为化学强化冷采等工艺方式,最大程度地避免稠油热采硫化氢的产生。如果热采过程中硫化氢的产生不可避免,应采取对应措施,避免硫化氢对人体和设备的危害。

3 结论

稠油热采过程中,在水热条件下,稠油中不同的硫化物将发生形态转化,生成大量的硫化氢。其中硫醇硫和硫醚硫对硫化氢的产生有贡献,而噻吩硫无贡献。

目标稠油在含水量为20%,处理温度为260℃,处理时间为48h的水热条件下,不同形态的硫化物能够发生最大程度的转化。

不同形态的硫化物转化温度不同,其中硫醇类在180℃以下能完全转化,硫醚类硫需要260℃以上才能完全转化,而噻吩类硫在蒸汽热采过程中基本不能发生转化。

参考文献:

- [1] 戴金星,胡见义,贾承造,等.科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J].石油勘探与开发,2004,31(2):1-4.
Dai Jinxing, Hu Jianyi, Jia Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H₂S gas fields [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4.
- [2] 张星,李兆敏,徐林静,等.含硫化氢油气井完井工艺技术现状与发展趋势[J].特种油气藏,2010,17(1):12-14.
Zhang Xing, Li Zhaomin, Xu Linjing, et al. Present status and development trend of completion technique for H₂S-bearing oil and gas well [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2010, 17(1): 12-14.
- [3] 刘伟,蒲晓林,白小东,等.油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J].石油钻探技术,2008,36(1):83-86.
Liu Wei, Pu Xiaolin, Bai Xiaodong, et al. Development of hydrogen sulfide corrosion and prevention [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(1): 83-86.
- [4] 马强.稠油热采油田硫化氢生成机理研究[J].吐哈油气,2012,17(3):274-278.
Ma Qiang. Study of generation mechanism of hydrogen sulphide in thermal heavy oil recovery field [J]. Tuha Oil & Gas, 2012, 17(3): 274-278.
- [5] 吴拓,杨俊印,林仲,等.稠油注蒸汽开发区块H₂S成因研究[J].特种油气藏,2008,15(3):80-83.
Wu Tuo, Yang Junyin, Lin Zhong, et al. H₂S genesis in heavy oil blocks recovered by steam injection [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2008, 15(3): 80-83.
- [6] 田松柏.活性硫及其在中东原油中的分布[J].石油学报:石油加工,2000,16(3):9-14.
Tian Songbai. Active sulfurs and their distribution in Middle East crudes [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Progressing Section, 2000, 16(3): 9-14.
- [7] 王宏莉,罗勤,谭为群,等.GB/T 11060.10—2014天然气含硫化化合物的测定第10部分:用气相色谱法测定硫化物[S].北京:中国标准出版社,2014.
Wang Hongli, Luo Qin, Tan Weiqun, et al. GB/T 11060.10—2014 Natural gas—Determination of sulfur compounds—Part 10: Determination of sulfur compounds using gas chromatography method [S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [8] 高萍,何沛.GB/T 17040—2008石油和石油产品硫含量的测定能量色散X射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2008.
Gao Ping, He Pei. GB/T 17040—2008 Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [9] 石油化工科学研究院.GB/T 1792—1988馏分燃料中硫醇硫测定法(电位滴定法)[S].北京:中国标准出版社,1988.
Research Institute of Petroleum Processing. GB/T 1792—1988 Distillate fuels—Determination of mercaptan sulphur—Potentiometric titration method [S]. Beijing: Standards Press of China, 1988.
- [10] 吴梅,田松柏,陆婉珍.石油馏分及产品元素硫的示波极谱测定[J].石油炼制与化工,2000,31(1):58-60.
Wu Mei, Tian Songbai, Lu Wanzhen. Determination of elemental sulfur in petroleum fractions and products by polarography [J]. Petroleum Progressing and Petrochemicals, 2000, 31(1): 58-60.
- [11] 刘海生,张耀亨,邢龙春,等.四乙酸铅电位滴定法测定原油中的硫醚硫[J].分析实验室,2008,27(增刊):144-146.
Liu Haisheng, Zhang Yaoheng, Xing Longchun, et al. Determination of sulfines in gasoline by lead tetraacetate [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(Supplement): 144-146.

编辑 刘北羿