

高含硫化氢原油除硫技术研究与应用

李拥军 徐文刚 张金荣 邹俊刚 夏玮 杨红峰 杜雪峰

(中国石油新疆油田分公司采油一厂)

摘 要 针对新疆油田分公司采油一厂车 89 井区高含硫的问题,分别对硫化氢成因、转化机理及除硫方式进行研究,开展了化学除硫工艺技术、负压闪蒸除硫工艺技术以及催化曝气除硫工艺技术现场试验。试验结果表明:采用负压闪蒸除硫工艺、催化曝气除硫工艺及化学除硫工艺(HCS-4 除硫剂加药浓度约 1×10^4 mg/L、作用 80 s)处理后,可将车 89 井区原油中硫化氢浓度降至安全阈值 15 mg/m³ 以下。

关键词 新疆油田 车 89 井区 硫化氢 化学除硫 负压闪蒸除硫 催化曝气除硫

中图分类号: TE624.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)06-0022-03

0 引 言

新疆油田分公司采油一厂车 89 井区位于准噶尔盆地西部隆起车排子凸起,是新疆油田第一个高含硫、高渗透率、高产量(单井日产量达到 20 t 以上)的油田。该区块油井主要分布在克拉玛依小拐乡、农七师 129 团农田地里,其中绝大多数生产井所产原油及其伴生气中硫化氢含量都较高。自开发初期,采油一厂就针对车 89 井区硫化氢的安全环保问题进行了立项,开展了车 89 井区硫化氢成因分析及转化机理研究,并在大量室内研究和评价的基础上,开展了化学除硫工艺技术、负压闪蒸除硫工艺技术以及催化曝气除硫工艺技术现场试验。通过现场试验,三种除硫工艺技术均能使处理后原油中硫化氢含量降至 15 mg/m³ 以下,符合安全生产和环境保护要求。

1 车 89 井区硫化氢成因

在实验室中应用色谱、质谱和原子吸收等多种检测手段对车 89 井区油样、水样和岩石样品进行分析,车 89 井区样品分析结果见表 1。由表 1 可以看出:车 89 井区的油样、水样和岩石样品中均有硫化物存在,岩石中硫化物含量相对较高,污水样中 H₂S 含量较低,而在油样中其他硫化物含量相对较高,硫化氢含量很低。

车 89 井区 H₂S 生成的原因复杂,由地层中无机硫化物和有机硫化物通过复杂的演化过程而形成。综合起来有以下两种途径:①地层岩石、水中的无机硫化物通过温度、压力、植物酸、硫酸盐还原菌等综合作用转化为硫化氢;②石油中的有机硫化物如硫醇、

表 1 车 89 井区样品分析结果 mg/kg

项 目	硫化氢	硫醇	硫醚	单质硫	其他硫化物
车 89 井油样	11	25	9	8	—
车 89 井水样	6	4	4	—	—
车 95 井油样	13	38	16	12	—
车 95 井水样	4	8	9	—	—
车 89 井岩石	—	—	—	—	65
车 95 井岩石	—	—	—	—	89

硫醚、二硫化物等在地层温度、压力下不断发生裂解转化为硫化氢^[1]。

2 化学除硫剂的研究及应用

2.1 化学除硫剂的研究

车 89 井区使用的 HCS-4 化学除硫剂主要为二异丙基合成物,溶解性为油溶性。在进行现场试验之前,分别对该药剂除硫参数进行了室内评价。

通过室内评价可知:除硫剂加入后,原油中硫化氢浓度开始降低较慢,随着除硫剂用量的增加,当其用量达到 1×10^4 mg/L 后,硫化氢浓度迅速降至 0,除硫率可达 100%;并且当作用时间为 80 s 时,原油中硫化氢含量可降至 0;同时,随着原油含水量的增加,处理剂用量降低,作用时间也缩短;温度升高,处理剂用量降低,作用时间缩短,但下降的幅度较小。

2.2 化学除硫剂现场试验

分别在车 95 井、车 89 井开展了现场投加化学除硫剂试验。从两口井现场化学除硫试验可以得出:加药浓度为 1×10^4 mg/L 左右时,HCS-4 除硫剂的除硫

下对负压闪蒸除硫化氢工艺的效果进行对比分析。通过现场试验得出,真空度为 -0.015 MPa ,操作温度 50°C 为该装置处理车89井区原油的最佳处理参数,处理后油气中的硫化氢含量在 3 mg/m^3 以内。同时,现场试验中发现,该工艺的除硫化氢效果对温度的敏感性较强,在该工艺的运行过程中应充分考虑温度对除硫效果的影响。

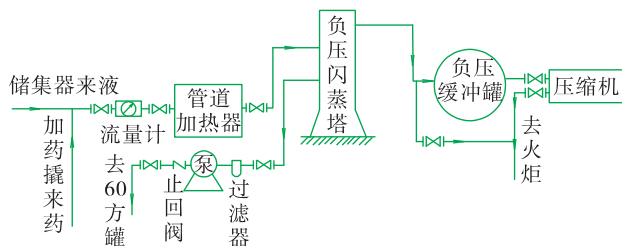


图2 负压闪蒸除硫化氢工艺流程

5 结 论

◆ 车89井区 H_2S 的形成是一个综合而复杂的过程,该井区硫化氢由无机物与有机物转化而成,既有岩石矿物在高温、高压、水等作用下生成的,又有原油中硫化物在高温、高压等条件下形成的。

◆ 室内研究与现场试验相结合,研制出了适合车89井区的化学除硫剂,现场试验表明,加药浓度为 $1 \times 10^4\text{ mg/L}$ 左右时,HCS-4除硫剂的除硫率可达到

(上接第12页)

四级防控为库区外排水通道上的拦截设施,或特殊油库可考虑以库区围墙作为拦截屏障。

4.2 一般敏感油库

位于平原地区且远离江河湖海、自然保护区、水源地上游等环境敏感区域的油库,可设立三级防控体系,重点在于提高防火堤的防护能力及有效容量:

一级防控为防火堤及其配套设施;

二级防控为库区内事故污水导流与收集设施;

三级防控为适当容量的缓冲设施,或库区外排水通道上的拦截设施以及围墙。

5 结 论

◆ 新建储油库应尽可能远离江河湖海、水源地等环境敏感区域,尽可能避开坡地等不利地形地貌,减少潜在的水污染环境风险。

◆ 推进GB 50074—2002《石油库设计规范》等相关国家/行业标准的修订工作应考虑极端事故情况,完

100%,药剂作用80 s后可有效解决车89井区原油中硫化氢超过安全阈值(15 mg/m^3)的问题。

◆ 井口化学除硫加药工艺能有效解决车89井区高含硫单井除硫问题,并确定了一整套安全可行的生产模式。采用负压闪蒸除硫工艺和催化曝气除硫工艺处理后,可满足油气中硫化氢含量在安全阈值(15 mg/m^3)以内的要求,并且对物理法和物理化学法除硫工艺设计和参数控制有一定的掌握,为下一步车89井区全面开发及类似油田地面工程建设提供依据和技术参数。

◆ 车95井催化曝气脱硫试验结果表明:在双氧水加药浓度为 6000 mg/L 、氢氧化钠加药浓度为 3000 mg/L 、循环气量为 $50\text{ m}^3/\text{h}$ 时能够保证处理后原油中硫化氢含量达到安全阈值以内。

参 考 文 献

- [1] 赵福麟. 油田化学[M]. 东营:石油大学出版社,2003.
- [2] 李俊荣. 含硫油气田硫化氢防护系列标准[M]. 北京:石油工业出版社,2006.
- [3] 陆柱. 油田水处理技术[M]. 北京:石油工业出版社,1992.
- [4] 羊东明,孟凡彬,王峰. 塔河油田原油稳定的负压闪蒸工艺[J]. 油气田地面工程,2000,19(2):23-25.

(收稿日期 2010-07-02)

(编辑 王薇)

善漏油防控体系建设要求。

◆ 对现役储油库开展水污染风险专项评估,根据风险程度,按环境敏感和一般敏感实施分类管理。

◆ 根据Q/SY 1190—2009《事故状态下水体污染的预防与控制技术要求》指导思想和设计原则,进一步制定“储油库水体污染的预防与控制技术要求”标准,规范储油库水污染防控体系建设。

参 考 文 献

- [1] 范继义. 油库1050例安全事故数据的统计分析[J]. 石油库与加油站,2003,12(6):19-21.
- [2] Jennifer Coleman. 英国国家化学品应急中心. 英国紧急事件应对体系:邦斯菲尔德油库爆炸事件及教训[R]. 2006.
- [3] 苏国胜,李文波,郎需庆,等. 邦斯菲尔德油库事故的启示[J]. 安全、健康和环境,2006,6(12):13-15.

(收稿日期 2011-09-01)

(编辑 袁立凡)