

油气田开发中 硫化氢产生机理和防治研究

于九政 刘易非

(西安石油大学油气田开发工程研究所)

摘 要 文章概括总结了油气田开发生产中硫化氢的产生机理,论述了防治硫化氢的化学法、生物法和物理法,指出了油气田开发中硫化氢防治工作目前所存在的问题及今后的发展方向。提出加强现有各种方法的综合运用、开发新的防治方法,以及硫化氢防治措施的成套化、规范化、安全化是今后硫化氢防治工作的重要发展方向。

关键词 油气田 硫化氢 机理 防治

0 引 言

硫化氢(化学式 H_2S)是一种无色、有毒、密度大于空气、有臭鸡蛋气味、可燃的酸性气体。其毒性较一氧化碳大 5~6 倍,是大气污染物之一,吸入较高浓度(一般 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 以上)时,中毒者会快速死亡^[1]。 H_2S 溶于水形成弱酸,对金属腐蚀形成氢脆破坏,会造成井下管柱的突然断落,地面管汇和仪表的爆破,井口装置的破坏等,严重时甚至引发井喷失控或着火事故。随着石油和天然气工业的发展及油气输送、加工、利用以及探井和生产井工作量加大,潜藏的硫化氢极大地增加了油气生产的生态危险。

为确保人身安全、杜绝硫化氢中毒事件的发生,降低硫化氢对生产设备的危害,减少硫化氢对环境的污染,必须加强对硫化氢产生机理的研究,掌握硫化氢气体的防范与治理措施。因此,加强对 H_2S 等有毒有害气体的预防和治理成为当务之急。

1 硫化氢产生机理

随着油气田开发技术的进步,国内对于硫化氢问题给予了高度重视并进行了相关研究。目前国内外普遍认为油气田开发过程中硫化氢的产生机理主要为以下几个方面:

◆ 生物体内普遍含硫^[2] 生物体的代谢产物和降解产物中,有脂肪族含硫化合物(如硫醇)、芳香族含硫化合物(磺酸)、含硫的氨基酸(蛋氨酸、胱氨酸、半

胱氨酸),还有 H_2S 和硫。当生物死亡后,生物体内的硫和含硫有机化合物与沉积物一起被埋入地下,经过水解、氧化、细菌降解等各种复杂的化学和生化作用,伴有 H_2S 的生成。若这些过程发生在地表或浅层沉积物中, H_2S 难以保存,而能够保存下来的含硫有机化合物、硫酸盐和硫,则为以后 H_2S 的再次形成提供了物质条件。

◆ 硫酸盐还原菌还原作用^[3,4] 油田开发过程中经常通过注水井向油层注水以保持油层压力,由于注入水中常含有硫化氢或硫酸盐还原菌,硫酸盐及油田水中的 SO_4^{2-} 在厌氧条件下,通过硫酸盐还原细菌的活动,会产生 H_2S 气体。

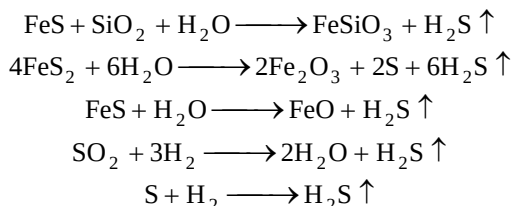
这种还原反应随着油层埋深的增加而降低,实验证明:温度高于 70°C 时,硫酸盐还原菌活性降低。并且由于 H_2S 具有毒性,当其含量小于 1%时就足以限制硫酸盐还原菌的活动。

石油生产污水^[5]中常含有一定浓度的硫酸盐及含硫有机物,在厌氧条件下,由于细菌的作用,硫酸盐被还原或含硫有机物被分解产生硫化物,例如 H_2S , HS^- , S^{2-} 等。

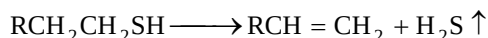
◆ 硫酸盐热化学还原作用^[6] 在高温作用下,有机质和烃类与硫酸盐发生作用,将硫酸岩矿物还原生成硫化氢和二氧化碳。这种高温作用受埋深、地温的影响,也可能受岩浆活动的影响,成为含硫酸盐深部地层大量生成 H_2S 的主要原因。硫酸盐热化学还原作用是天然气中生成高丰度硫化氢的主要原因,其发生的温度

一般大于 150℃。

◆ 岩浆成因 岩浆活动使地壳深处的岩石熔融,产生含H₂S的挥发成分。因为地球内部硫元素的丰度远远高于地壳,因此,火山喷发产物中往往含有大量的H₂S气体。但是,这种火山气体中,H₂S的浓度是极不稳定的,可以很高或很低,甚至没有。其含量很大程度上取决于岩浆的成分及气体运移的条件。岩浆中H₂S的形成,起主导作用的是如下反应:



◆ 不稳定含硫有机化合物的热化学分解 在钻井过程中,随着井深和地温的增加,细菌作用退居次要地位,在生成H₂S的化学反应中,起主导作用的是温度。含硫有机化合物在热力作用下,含硫的杂环断裂形成硫化氢。在这一形成过程中,含硫有机质先转化为含硫烃类和含硫干酪根,当温度增加到一定程度(大约80℃),干酪根中的原子逐渐断裂,生成一定量气体,其中包括硫化氢,但浓度较低。当温度继续升高达到深层热解作用阶段(130℃)时,开始发生含硫有机化合物分解,产生大量硫化氢,故这种成因的硫化氢往往存在于干气之中。例如,硫醇的热分解可能生成H₂S。



◆ 酸化 在石油和天然气开发过程中,酸化是油气井增产、注水井增注的一项十分有效的增产措施。通过油水井酸化可除去近井地带的堵塞物(如氧化铁、硫化亚铁、粘土),恢复地层的渗透率;还可溶解地层的岩石,扩大孔隙结构的喉部,提高地层的渗透率^[7]。但是,在酸化过程中,有些酸会与岩石及堵塞物反应,生成有毒气体硫化氢。如:盐酸可溶解堵塞水井的腐蚀产物,生成硫化氢气体;氨基磺酸可解除腐蚀产物的堵塞,生成硫化氢气体。

◆ 高能气体压裂^[8, 9] 该技术适用于中、深油气藏的油田增产,它是利用炸药在井筒周围先造成对称分布的裂缝,再由大量的火药燃烧时产生的高能气体去扩展和伸延裂缝,使其与天然裂缝沟通,从而达到增产的效果。火药燃烧时释放出大量热量,一般温度高达600~800℃,在绝热条件下使气体温度达到千度以上,使油藏中不稳定含硫有机化合物产生热化学分

解。火药燃烧后会产生一定量的CO₂、CO、N₂、NO、HCl及H₂S气体。

综上所述,油气田开发过程的各个环节中都会有硫化氢气体的产生,且产生机理各异。H₂S不仅对人体有致命危害,而且对油田的管材、设备造成巨大破坏,每年因管线、储罐腐蚀而进行的维修、更换费用相当高。因而,在对H₂S产生机理详细分析的基础上,加强硫化氢的防治工作成为当前的重要课题。

2 硫化氢防治措施

针对油气田开发过程中硫化氢产生机理的不同,硫化氢的防治措施可分为化学法、生物法和物理法。

2.1 化学法

化学法防治硫化氢的工作重点围绕硫化氢化学清除剂、缓蚀剂的研制而开展。

2.1.1 硫化氢清除法

早期国外油气田用氢氧化钠或碱性苏打加入到钻井液中吸收硫化氢,但是当处理量过大时,会对钻井液性质有负面影响,尤其是对低硫的钻井液^[10]。20世纪中后期,科研工作者通过大量的室内实验和现场测试,研制和发明了多种硫化氢化学清除剂,如金属化合物、亚硝酸盐、丙烯醛、胺-醛凝结物等都能够有效地把硫化氢转变为毒性小、腐蚀小的含硫物。

20世纪80年代以来,随着油田注水开发的深入,油田硫化氢含量有明显升高的趋势,引起了国内科研工作者的重视,并研制了各种除硫剂^[11],如海绵铁、碱式碳酸锌(Zn(OH)₂ZnCO₃)等,用以去除钻井液中的硫化氢。

综合国内外的研究成果,去除硫化氢的常用化学措施主要包括^[12]:

◆ 沉淀法 油井中或钻井液中加入金属离子的盐或氧化物,与硫化氢作用生成难溶化合物除去硫化氢。如果油井伴生气中含有硫化氢,可使伴生气通过含上述物质的水溶液,硫化氢气体与盐水溶液作用而沉淀脱去硫化氢。常用的物质有硫酸铜、碳酸亚铜、碱式碳酸锌、氧化锌、醋酸锌、锌螯合物、氧化铁、氧化亚铁、铁螯合剂、碱式碳酸镍等。

◆ 钾碱法和氨水法 钾碱法是将浓氢氧化钾或氢氧化钠溶液盛在用通气管连接的数个球形设备中,将含硫化氢或其他酸性物质的气体通过该钾碱球管,根据二元弱酸碱离解原理而使其被吸收。氨水法原理类似

钾碱法。

◆ 氧化法 用氧化剂将硫化氢和硫离子进行氧化处理,形成单质硫或硫化物。这样的氧化剂有 H_2SO_4 (浓)、 SO_2 、 O_2 等。

◆ 金属氧化物吸收法 许多油气田用金属氧化物及其混合物来脱除硫化氢,在低温下,这些金属氧化物的脱硫效果较差,在高温下的脱硫效果很好。高温脱硫技术的进展主要依赖于可再生硫的吸收剂研究。

◆ 高压静电法 高压静电场脱硫的核心问题是电晕辉光放电,电晕辉光放电可使放电极周围的气体迅速生成高浓度等离子体。硫醇分子中的巯基-SH 和巯基-S 在高压静电场中很容易被氧化,改变其本身的化学结构,变成没有巯基和巯基的物质,如变成单质硫或硫氧键(-S-O)型的物质。

2.1.2 缓蚀剂

针对硫化氢的腐蚀性能,国内外研究人员研制了多种防止硫化氢腐蚀的缓蚀剂。例如,1987 年,苏联气体科学研究设计院研制的缓蚀剂可用于含硫化氢、二氧化碳和有机酸的油气井设备防腐^[13];为防止钻杆和套管腐蚀,美国采用 IMCO Service 公司研制的以铬酸锌为基础的缓蚀剂,该缓蚀剂能溶于水,并能在各种介质(含有少量硫化氢和水)中提高金属的抗腐蚀性。1995 年,江汉石油学院开展了一系列室内实验,研制了一种既能减缓酸化过程中盐酸造成的腐蚀,又能抑制硫化氢给设备带来腐蚀损坏的腐蚀抑制剂 HSJ-1^[14]。四川石油管理局输气公司开发的 GP-1 型酰胺类缓蚀剂在控制输气管道硫化物应力腐蚀方面的应用取得了很好的效果。2004 年沈阳市铭阳防腐研究所发明了一种适用于含硫化氢油气田产、集、输介质中的抗硫化氢腐蚀的缓蚀剂,该发明能够降低金属的腐蚀速度,具有很好的缓蚀保护效果。

2.2 生物法

硫化氢产生的一个主要原因是硫酸盐还原菌对硫酸盐的还原作用。国外油田早期注水开发过程中,通过向注入水中注入放射性硫同位素指示剂,或者精确对比分析原生水和注入水中微生物来判断注入水中硫化氢含量的变化^[15]。

硫化氢还原菌被认为是硫化氢产生的生物原因,存在于油田注入水中尤其是油田产出水中。用杀菌剂可以阻止硫酸盐还原菌的活动,氧化物、丙烯醛、脂肪胺、二溴氨基丙氨酰及甲硝哒唑等都被作为生物杀

菌剂来使用,控制储层中细菌的生长。另外,磺酸类杀菌剂如芳基亚磺酸、咪唑烷基磺酸等,同时能用作除硫剂和杀菌剂。传统杀菌剂在地面应用很有效,但注入到油藏中时,受到油藏温度、压力的影响其局限性就会体现出来,兼容性也较差,有些杀菌剂较昂贵。

2.3 物理法

◆ 物理吸收法 硫化氢分子是极性分子,分子间具有取向力、诱导力和色散力,利用这些分子间力的作用脱除硫化氢。物理吸收法包括加压水洗法、活性炭法、分子筛法、冷甲醇等、碳酸内酯酯法、环丁酯法、聚乙二醇二甲酸法等。

◆ 材料的选择 在常温常压下,干燥的硫化氢对金属材料无腐蚀破坏作用,但是,硫化氢易溶于水而形成湿硫化氢环境,钢材在湿硫化氢环境中容易引发腐蚀破坏,甚至会引发灾难性事故,因此需要研制抗硫化氢腐蚀的材料。

所谓抗硫化氢腐蚀材料主要是指对硫化氢应力腐蚀开裂和氢损伤有一定抵抗力或对这种开裂不敏感的材料^[16]。国内外已研制出很多抗 H_2S 腐蚀的钢种,为了确保抗硫性能,对钢材的基本要求是:①成分设计合理。由于材料的抗硫化氢应力性能主要与材料的晶界强度有关,因此常常加入 Cr、Mo、Nb、Ti、Cu 等合金元素细化原始奥氏体晶粒度;②采用有害元素(包括氢、氧、氮等)含量很低的纯净钢;③良好的淬透性和均匀细小的回火组织,强度波动尽可能小;④回火稳定性好,回火温度高;⑤良好的韧性;⑥消除残余拉应力。

◆ 防护涂层 防护涂层为钢材与含硫化氢酸性油气之间提供一个隔离层,可以在一定程度上降低硫化氢的腐蚀。例如,渗铝涂层具有良好的耐高温氧化性能、化学稳定性和耐硫化物腐蚀性能,延长设备使用寿命。1977 年 Joel A. Battle^[17]通过研究得出结论:合理地应用塑胶涂料能够成功阻止硫化氢腐蚀,减少酸性油气环境中金属材料的氢脆。

3 存在问题及发展方向

综合分析国内外有关资料,对油气田开发过程中硫化氢的产生和防治所存在的问题及发展方向有以下几点认识:

◆ 在油气田开发过程中国内外学者对硫化氢的产生机理基本上达成了共识。但是对于硫化氢的产生、运

移尚不能做到有效预测,因此尚需开展深入研究,建立能够准确描述硫化氢产生和运移的预测模型,为硫化氢的防治提供指导性依据。

◆ 目前已经研究和发明了多种硫化氢化学清除剂、缓蚀剂和杀菌剂。但是有些化学清除剂不能彻底、迅速地除去硫化物,且对硫化物的选择吸收性差;缓蚀剂不能很好的起到减缓腐蚀的作用;传统的杀菌剂配伍性较弱,兼容性较差。大部分清除剂、缓蚀剂和杀菌剂在地面应用效果比较显著,但是注入到油气井及储层中后,受储层温度、压力及 pH 值的影响,其局限性就会显现出来;并且这些清除剂、缓蚀剂和杀菌剂本身及其与硫化物作用后的产物具有腐蚀性,即使个别产品没有腐蚀性或腐蚀性较小,但是从经济方面考虑,代价较高,不适于大量推广使用。

◆ 国内原油含硫量较低,因此以前对材料的抗硫性能要求较低。但是随着原油中含硫量的升高,对具有抗 H_2S 腐蚀的材料提出了更高的要求。加强对抗硫化氢腐蚀材料的研制是一项重要的任务。采用经济高效的硫化氢防护涂层可在一定程度上降低硫化氢对油气田设备的腐蚀。

4 结束语

◆ 油气田开发的各个生产环节中都可能会产生硫化氢,生产环节各异,硫化氢的产生机理也各不相同。

◆ 硫化氢防治是一个复杂的问题,在设计、选材和生产中都必须加以重视,应结合油气田的具体情况,针对硫化氢产生机理的不同,防治工作可以从化学、生物和物理多个角度着手,采用行之有效的防治措施,以确保安全生产。

◆ 目前各种硫化氢防范措施都有一定的局限性,不利于广泛推广。应用科技手段研制性能稳定、高效、环保、经济合理的硫化氢清除剂、缓蚀剂和杀菌剂,研发抗硫化氢腐蚀材料和防护涂料,加强各种防治措施的综合作用以及开发新的防治方法是当前的重要课题之一。

◆ 应用先进的科学技术研究开发新的硫化氢防治方法,现有各种方法的综合运用以及防治措施成套化、规范化、安全化是今后硫化氢防治工作的重要发展方向。

参 考 文 献

- [1] 孙少光. 油田企业生产过程硫化氢危害及预防[J]. 生产与环境, 2005, 5(6):37~39
- [2] 王新洲, 李丽等. 天然气中硫化氢的成因和预测[J]. 石油与天然气地质, 1987, 8(6):67~76
- [3] 张琪. 采油工程原理与设计[M]. 山东:石油大学出版社, 2003, 223~225
- [4] 陆柱等. 油田水处理技术[M]. 北京:石油工业出版社, 1990, 225~230
- [5] 李喆等. 控制污水中硫化氢的生成——减轻大气污染和设备腐蚀[J]. 油气田环境保护, 1994, 4(4):17~18
- [6] 樊建明等. 天然气储层中硫化氢分布规律、成因及对生产的影响[J]. 特种油气藏, 2006, 13(2):90~93
- [7] 赵福麟. 油田化学[M]. 山东:石油大学出版社, 2000, 177~193
- [8] 薄其众等. 高能气体压力技术与应用[J]. 海洋石油, 2003, 23(3):69~71
- [9] 张廷汉, 秦发动. 高能气体压裂在我国的研究和进展[J]. 石油钻采工艺, 1987, 5:63~69
- [10] J. D. Ray, B. V. Randall and J. C. Paeker. Use of reactive iron oxide to remove H_2S from drilling fluid. SPE7498, 1979
- [11] 李子成. 钻井过程中硫化氢的处理工艺[J]. 断块油气田, 1998, 5(3):69~70
- [12] 尹忠等. 硫化氢的危害与防治[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(4):37~39
- [13] 王正东译. 开采含硫化氢油气田时矿场设备的缓蚀剂保护[J]. 石油与天然气化工, 1987, 16(4):65~70
- [14] 王蓉沙, 邓皓. 防治酸化施工中硫化氢对油气田设备的损坏[J]. 钻采工艺, 1995, 18(1):65~67
- [15] E. S. Littmann and T. L. Malco. Chemical control of biogenic H_2S in producing formations. SPE16218, 1987
- [16] 周长江. 石油作业硫化氢防护与处理[M]. 山东:石油大学出版社, 2005, 25~33
- [17] Joel A. Battle. Plastic coatings can be used successfully in hydrogen sulfide environments. SPE6661, 1977

(收稿日期 2008-07-17)

(编辑 王 薇)