

模拟油田采出水中 H_2S 的脱除

苟晓涛 左振君 杨静 张翼鹏

(中国石油长庆油田分公司质量安全环保巡察办公室)

摘要 采出水经处理后通常需作为地层回注水使用,由于油气生产的特殊性,常用的 H_2S 脱除方法在使用中受到限制,探索适合于油气田生产的水处理方法十分必要。文章探讨了通常可用于油田采出水中 H_2S 脱除的各种方法,对比了各类方法的优缺点,提出以 NaClO 为主要脱硫剂的水处理方法,通过对模拟采出水的室内实验,证明次氯酸法可以快速有效地去除采出水中的 H_2S ,使 H_2S 残留量低于 1 mg/L 。实验表明:经处理后的水质可以达到 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》要求,处理成本较低。

关键词 油田;采出水; H_2S ; 次氯酸; 脱硫

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.02.006

文章编号:1005-3158(2020)02-0023-05

0 引言

长庆油田部分区块由于硫酸盐还原菌超标,采出水中含有 H_2S ,在生产中需进行处理后回注。目前处理酸性尾气中的 H_2S 研究较多,但处理含 H_2S 油田废水并使之达到回注要求的相关报告尚较少。常见的 H_2S 脱除方法有汽提^[1]、吸附^[2]、氧化^[3]等,但这些方法所采用的设备均较为复杂,不适合油田少量 H_2S 处理的场合。经对比各种 H_2S 处理方式,初步确定在水相中添加氧化剂的方式进行 H_2S 的脱除。考虑到油田回注对水质含氧量的控制要求,常用的空气氧化方法及电解氧化^[4]的方法均不适用于该处理目标(电解含氯废水将发生析氧副反应,且电耗较高)。在其他可选的氧化剂中,初步的氧化剂选择对象确定为 NaClO ^[5]、 ClO_2 ^[6]、 NaNO_2 ^[7]及沉淀剂 ZnSO_4 等。当采用氧化剂脱除 H_2S 后,过量的氧化剂尚可能使得处理后的水质腐蚀性增加,因此还需提出消除过量氧化剂的方法,以使处理水达到SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》回注要求。

1 实验方法

1.1 模拟油田采出水的配制

脱硫剂的脱硫效果可能受水质的影响。据油田开发方案提供的资料,含 H_2S 污水来源于地层采出水。

根据所提供的水质资料,含 H_2S 污水含有部分化学药剂,组分不明。从典型样本的水质分析,污水中氯离子含量较高,高价阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主。考虑到 Ca^{2+} 含量已超出 CaCl_2 的饱和溶解度,自配制模拟水时无法达到样本水中 Ca^{2+} 浓度,因此超出饱和溶解度之外的 Ca^{2+} 以 Mg^{2+} 补足;一价阳离子以 Na^+ 代替;负一价阴离子以 Cl^- ;负二价阴离子以 SO_4^{2-} 代替。所配制模拟水的矿化度与样本一致。

1.2 脱硫实验装置与流程

H_2S 是一种易于挥发的组分,同时水中溶解的氧气也可以使之发生氧化,导致结果产生偏差。实验中为了保证结果的可靠性,采用了以下实验方法:将模拟水样通入 N_2 去除溶解的氧气,在密闭的条件下定量加入 Na_2S 组分,调节溶液 pH 值至 5~6 使其产生 H_2S ,加入脱硫剂并混合使之反应,反应液加入后处理剂(使 H_2S 转为 S^{2-} 并消除过量氧化剂)后检测反应后的溶液中 H_2S 含量。

脱硫实验流程见图 1。

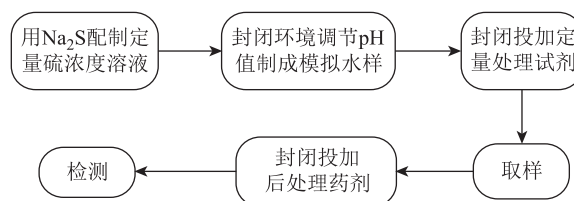


图1 水样脱硫实验流程

模拟水样流动脱硫实验,全程反应均处在 N_2 保护之下,以消除氧气对实验结果的影响,见图 2。

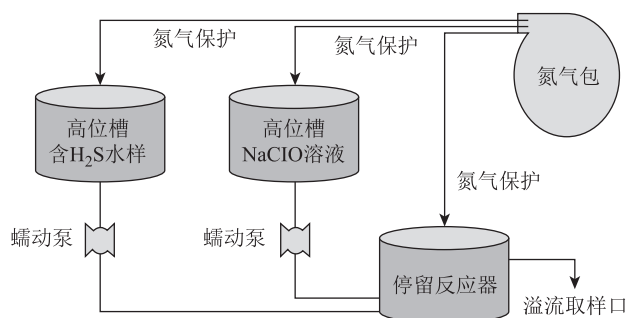


图2 模拟水样流动实验流程

1.3 溶液中 H_2S 含量的测定方法

目前 H_2S 的测定主要有碘量法及亚甲基蓝显色法等,实验对比了碘量法、亚甲基蓝显色法及硫离子选择性电极 3 种方法,对相同溶液进行了检测。为了保证检测结果的准确性,各水样在检测前均添加过量 $Na_2S_2O_3$ 以消除氧化剂对结果的影响(实验表明过量 $Na_2S_2O_3$ 对 H_2S 含量检测无影响),并以 $NaOH$ 调节溶液至 pH 值为 10。结果表明 3 种方法所得到的检测结果一致,考虑到检测的方便性,研究中采用了硫离子选择性电极法。硫离子电极工作曲线见图 3。

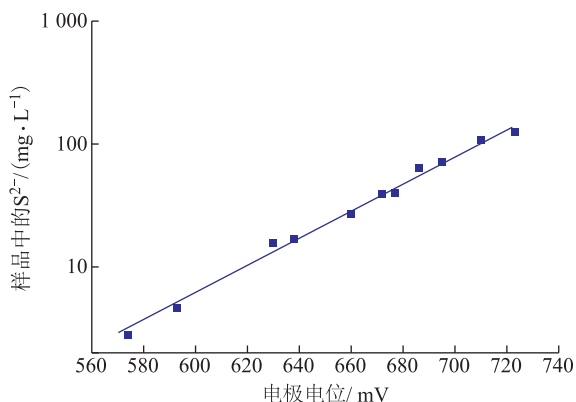


图3 硫离子电极工作曲线

以碘量法为基准,将各 H_2S 浓度溶液测得的电极电势绘得电极工作曲线,并以此确定后续实验中 H_2S 含量。

1.4 脱硫剂的选择

脱硫剂的性能指标包括几个方面:脱硫率、反应速度、添加药剂浓度与吨水药剂成本。常用的液

体脱硫药剂中,经过分析,先期排除了一些药剂,包括:

1) $FeCl_3$ 在 pH 值 5~6 的水样中添加后生成大量的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,失去脱硫效果,所以实际中很难得到广泛的应用。

2) $NaClO_3$ 、 $KMnO_4$ 价格较高,储存有一定危险。

3) H_2O_2 在工业生产中难以现场制备,运输和储存过程中有氧气溢出,存在爆炸危险,且 H_2O_2 分解快,有效期短。

4) O_3 具有良好的氧化性能,但是制备设备要求较高。制取高浓度的臭氧需要配套纯氧发生设备,而直接使用空气作为原料的设备,产出气体中的臭氧分压只有 0.6%~1.2%,难以满足溶解入水脱除高浓度 H_2S 的要求。另外, O_3 对金属和有机材料都有强烈的腐蚀作用,不适合在现实中处理大量 H_2S 。

5) 钒基、砷基产生有害排放。

6) 多氨、丙烯醛、甲醛、三嗪、季铵盐等其他有机吸收剂消耗量大,存在二次污染问题。

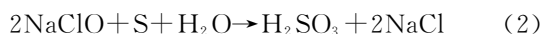
确定备选药剂包括: $ZnSO_4$ 、 ZnO 、 $NaClO$ 、 ClO_2 、 $NaNO_2$ 。

2 实验结果

2.1 氧化剂脱硫的筛选

2.1.1 $NaClO$ 脱硫结果

$NaClO$ 具有较强的氧化性,价格较低且易于现场制备,氧化性主要由 pH 值控制,随 pH 值的降低而升高; H_2S 是一种还原性物质,在氧化剂的作用下,可被氧化成单质硫及更高价的含硫离子,其与次氯酸盐的反应依据以下方式进行:



因此在氧化剂过量的情况下, H_2S 可以被 $NaClO$ 氧化生成硫酸盐。

实验发现,当按照水样中加入 $NaClO$ 摩尔量大于 H_2S 含量摩尔量时, H_2S 可以在瞬间被氧化成硫磺(乳白色沉淀),当氧化剂/ H_2S 摩尔比较高时,生成的硫磺量随时间延长而逐渐减少,对比实验证明此时有 SO_4^{2-} 生成。

图 4 和图 5 显示了水样 pH 值与 $NaClO/H_2S$ 摩尔比(Cl/S 比,下同)对水样中 H_2S 脱除效果的影

响。实验结果表明,水样 pH 值对脱除 H_2S 的影响不大。水样中 NaClO 过量时 H_2S 脱除较为完全,反应 1 min 时,残留 H_2S 浓度可降低至 1 mg/L 以下。

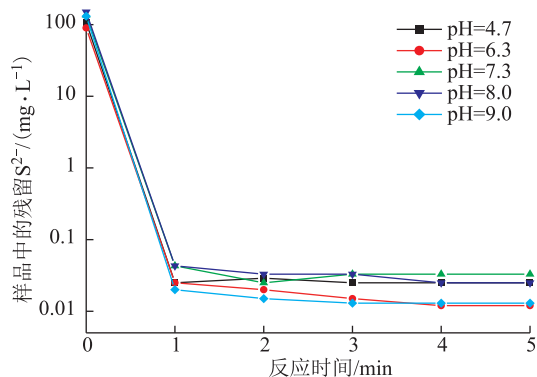


图4 水样 pH 值对 NaClO 脱硫效果的影响
(Cl/S 比 = 1.4, H_2S 初始浓度 100 mg/L, 室温)

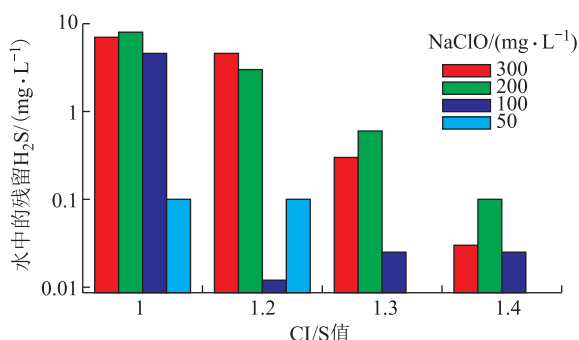
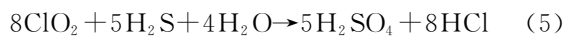
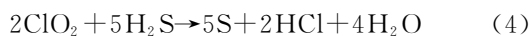


图5 添加 NaClO 量对脱硫效果的影响
($\text{pH}=6$, H_2S 初始浓度 300 mg/L, 室温)

由于 NaClO 具有脱硫效果较好,速度快,价格低廉,易于现场制备(利用 NaCl 溶液电解)等优点,适合于作为油气田脱硫剂用于回注水脱硫。但在有机物含量较高的污水中使用时有产生卤代物的可能,若处理水外排,尚需加强卤代物检测及后续处理。

2.1.2 ClO_2 脱硫结果

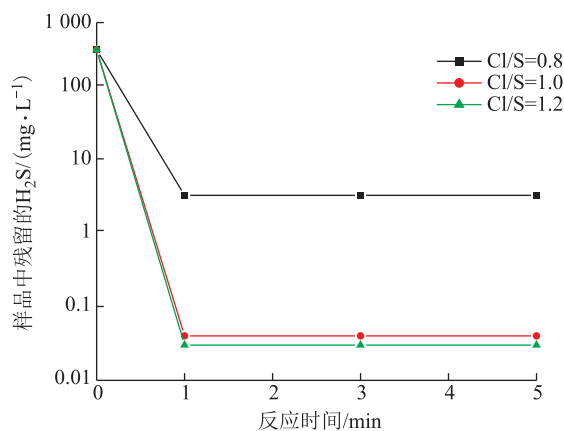
ClO_2 具有比 NaClO 更强的氧化性,能够比 NaClO 更快地氧化 H_2S 。反应方程式如下:



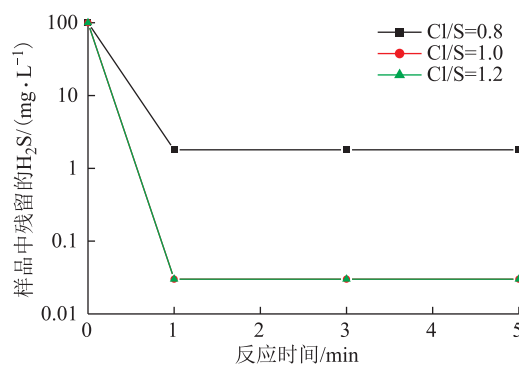
脱硫实验表明,当 $\text{Cl}/\text{S} \geq 1$ 时反应快速,完全。初始硫浓度在 30~300 mg/L 时,反应均在 1 min 内完成,见图 6。脱硫反应未见硫磺沉淀生成,离子检测表明产物主要为硫酸根及亚硫酸根。

虽然 ClO_2 具有脱硫效果好,速度快,不易与有机物反应生成卤代物的特点,但其价格较高且不易贮存及制备,若大量使用则会使处理成本大幅增加,因此

不适合作为油气田脱硫剂大规模使用。



(a) 初始 H_2S 300 mg/L, 室温, $\text{pH}=6$

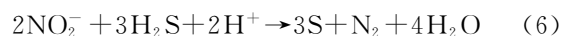


(b) 初始 H_2S 100 mg/L, 室温, $\text{pH}=6$

图6 ClO_2 脱硫效果

2.1.3 NaNO_2 脱硫结果

NaNO_2 既有还原性,又有氧化性,在酸性介质中具有较强的氧化能力($\text{HNO}_2/\text{NO}=0.99\text{ V}$),其与 H_2S 反应原理为:



实验发现,虽然 NaNO_2 具有脱硫效果,但反应速度明显较慢,见图 7,难以满足快速脱硫的要求。

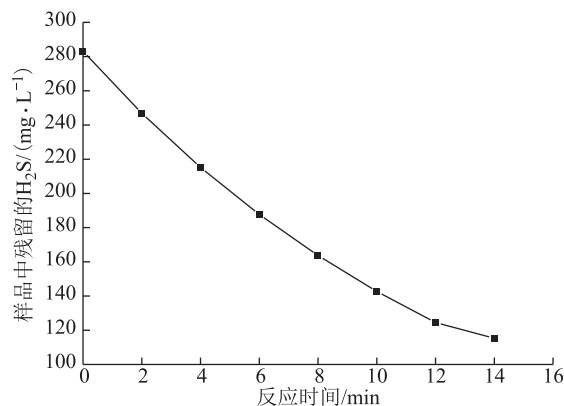


图7 NaNO_2 脱硫效果

(初始 H_2S 280 mg/L, 室温, $\text{pH}=6$)

2.1.4 ZnSO₄ 脱硫结果

ZnSO₄ 是一种常用的低价沉淀脱硫剂。ZnSO₄ 与 H₂S 可生成难溶的 ZnS 沉淀。



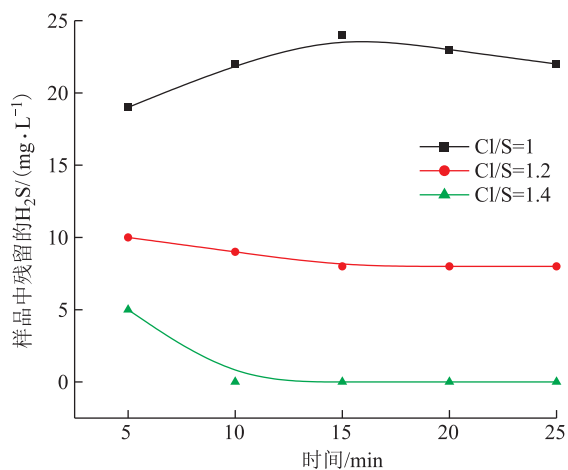
由于其溶度积常数较小 ($K_{sp} = 1.2 \times 10^{-23}$), 因此可在弱酸性及中性条件下定量地将 H₂S 沉淀去除, 但由于 H₂S 为弱酸, 因此在酸性环境下可发生 ZnS 的水解并析出 H₂S。

实验发现, 在 pH 值为 5~9 时, 等摩尔量加入 ZnSO₄, 可立即产生 ZnS 沉淀, 1 min 后溶液中即不能检出硫离子, 反应生成的 ZnS 沉淀能够在 30 min 内沉淀分离, 具有良好的脱硫性能。但 Zn²⁺ 是一种重金属离子, 根据 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,

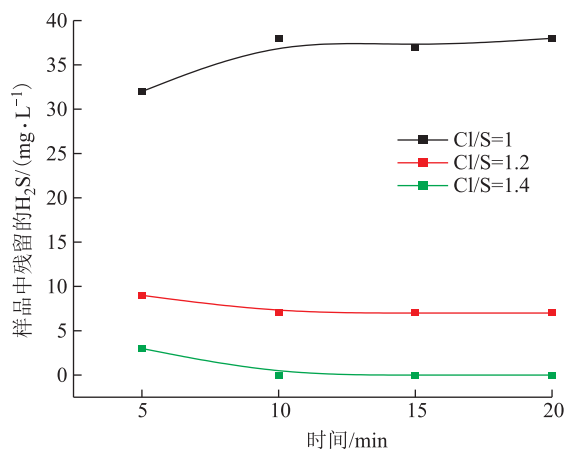
外排污水中总锌量需低于 2.0 mg/L, 因此不易大量使用, 若处理水用于油田回注, 则可作为应急使用。

2.1.5 NaClO 连续流动脱硫结果

根据以上结果, NaClO 作为一种较优的脱硫剂, 可以用于油气田回注水脱 H₂S。由于实际使用时污水及脱硫剂均为连续进入及加入, 当脱硫剂未能与含硫污水充分混合时, 将使脱硫效果下降。图 8 显示了在流动条件下 NaClO 脱除 H₂S 的基本规律。脱硫过程采用图 2 流程, 初始模拟水样中 H₂S 含量均为 300 mg/L, 污水在脱硫反应器中停留的平均时间为 3.6 min, 实验结果表明, 由于混合过程的非理想性, 导致其脱硫效果低于间歇式脱硫过程, 但适当加大 NaClO 含量则仍可达到理想的结果。



(a) pH=5, 初始H₂S 300 mg/L, 室温



(b) pH=6, 初始H₂S 300 mg/L, 室温

图 8 NaClO 连续流动脱硫结果

实验结果表明: 当按照 Cl/S 摩尔比 1.4 加入 NaClO, 可使水样中 H₂S 残留量 < 1 mg/L, 且水样 pH 较低时脱硫效果更好; 连续混合脱硫结果可在 10~15 min 后达到稳定。但加入过量的脱硫剂可能使处理后水样的腐蚀性增加, 因此尚需添加辅助试剂消除过量氧化剂, 并加入碱调节水样 pH 值至 7.0 方可回注。

2.2 油气田含 H₂S 污水处理推荐方案

根据研究结果, 污水中所含 H₂S 可以利用 NaClO 加以脱除, 为了达到理想的脱除效果, NaClO/H₂S 摩尔比需要高于 1.4, 由于此过程将带来处理后水中氯离子含量升高并增加污水的腐蚀性, 为了脱除 H₂S 并降低水样腐蚀性, 本文提出两种处理方案。

方案一:

按照水样含 H₂S 量, 以 NaClO/H₂S 摩尔比 1:1 加入 NaClO, 并按照 5 mg/L 含量加入 ZnSO₄ 消除残余

H₂S, 以 NaOH 调节水样 pH 值至 7, 该方案可使水样中残留 H₂S 低于 1 mg/L, 达到脱除 H₂S 的目标。

方案二:

按照水样含 H₂S 量, 以 NaClO/H₂S 摩尔比 1.4:1 加入 NaClO 使残余 H₂S 含量低于 1 mg/L, 加入过量 Na₂S₂O₃ 消除过量 NaClO, 以 NaOH 调节水样 pH 值至 7, 该方案也可达到脱除 H₂S 的目标。

两种方案所处理水样的腐蚀实验方法依据 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》中静态腐蚀速率测试方法进行。

由于含硫离子可与试片生成难溶的金属硫化物, 导致挂片的腐蚀性较小, 随着脱硫剂的应用, 溶液中离子含量上升, 腐蚀速率也随之上升; 当调节溶液至中性时, 溶液中酸量下降, 腐蚀率也下降。图示结果可以看出试样的腐蚀性与原水中所含的酸量有关, 较

高的酸量(pH 值较低)即使在中和以后也会导致溶液中较高的离子含量使水样的腐蚀性提高。实验结果表明当原水 pH 值在 6 左右时,方案一和方案二所得到的处理后水样腐蚀性均可达到腐蚀要求,而原水 pH=5 时,两种方案所处理后的水样腐蚀性均略微高于油气田回注水质要求,因此需要加入缓蚀剂进一步降低腐蚀速度。

3 结 论

通过对模拟水样的脱硫实验研究,NaClO、 ClO_2 、 $ZnSO_4$ 均可有效脱除油气田采出水中的 H_2S ,对比如下。

1) NaClO/S 摩尔比高于 1.4 时,对于含 H_2S 300 mg/L 的采出水可以达到含 H_2S 低于 1 mg/L 的脱硫效果,成本低,脱硫速度快,达到保护环境 and 安全生产的目的。

2) ClO_2 脱除 H_2S 的速度最快,但处理成本较高。

3) $ZnSO_4$ 在 Zn/S 摩尔比等于或大于 1 时可以定量去除水样中的 H_2S ,但有引入重金属离子的不利影响,对于外排污水不推荐使用此方法,而回注水可以酌情采用。

同时实验提出了两种处理含 H_2S 采出水的处理方案,两种方案均可达到 H_2S 残留量低于 1 mg/L 的

目标,且成本均较低。

参 考 文 献

- [1] 朱权云. 特高含 H_2S 油气田水脱除 H_2S 的研究[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(4): 11-14.
- [2] KE TANG, LI-JUAN SONG, LIN-HAI DUAN, et al. Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis[J]. Fuel processing technology, 2007, 89(1): 1-6.
- [3] 四川石油管理局天然气研究所. 高含硫气田水脱硫处理研究[J]. 石油与天然气化工, 1993, 22(1): 57-62.
- [4] 张宝贵, 韩梅. 电解法处理硫化物恶臭污水的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1995, 28(4): 11-14.
- [5] 张宝贵, 韩梅. NaClO 法处理硫化物恶臭污水[J]. 城市环境与城市生态, 1995, 8(2): 8-9.
- [6] 徐文杰, 赵力成. ClO_2 改善地层注水效果分析[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25(8): 13-14.
- [7] 索伟权. 一步法脱除气流中的 H_2S [J]. 国外油田工程, 1989, (4): 51-56.

(收稿日期 2019-08-16)

(编辑 李娟)

(上接第 22 页)

代表的系统的环保管理制度、风险管控要求及技术指导措施,通过做好与现有制度的对接,将管理要求与各工作流程节点对应,在实际应用过程中双向反馈、逐步完善,为充分践行习近平生态文明思想、有效提升西南管道公司生态环境保护工作水平奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] 中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定[EB/OL]. (2018-01-14) [2020-01-20]. https://www.sohu.com/a/216562168_99914060.
- [2] 中共中央、国务院关于加快推进生态文明建设的意见[EB/OL]. (2015-05-05) [2020-01-20]. https://www.gov.cn/xinwen/2015-05/05/content_2857363.htm.
- [3] 中共中央办公厅、国务院办公厅关于划定并严守生态保护红线的若干意见[EB/OL]. (2017-02-07) [2020-01-20]. http://www.gov.cn/zhengce/2017-02/07/content_5166291.htm.
- [4] 国家生态保护红线—生态功能基线划定技术指南(试行)

[EB/OL]. (2014-02-11) [2020-01-20]. http://cn.chinagate.cn/environment/2014-02/11/content_31431598.htm.

- [5] 生态保护红线划定指南[EB/OL]. (2017-07-27) [2020-01-20]. <http://www.hnep.gov.cn/xxgk/hbywxxgk/zrst/stbh/sthx.webinfo/2017/07/1510134721853018.htm>.
- [6] 企业突发环境事件风险评估指南(试行)[EB/OL]. (2014-04-03) [2020-01-20]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201506/t20150629_304483.htm.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. 企业突发环境事件风险分级方法: HJ 941—2018[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018 [2020-01-20]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/201802/t20180207_431020.shtml.
- [8] 建设项目环境保护管理条例[EB/OL]. (2017-10-01) [2020-01-20]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2017/content_5217733.htm.

(收稿日期 2020-02-05)

(编辑 王薇)