

里XX区块硫化氢成因分析及安全防护措施

王一仿, 向 蓉, 邢博飞

中国石油长庆油田分公司第二采油厂, 甘肃 庆城

收稿日期: 2022年6月23日; 录用日期: 2022年8月30日; 发布日期: 2022年9月9日

摘 要

油气田开发过程中常伴有硫化氢剧毒气体, 其对人和设备都具有高危害性。本文对硫化氢的特型进行了简单介绍, 对高含硫化氢里XX区块硫化氢的成因进行分析, 通过室内试验和现场实践, 提出了针对性的硫化氢防治安全措施, 为同类型的油藏安全开发提供了技术参考。

关键词

硫化氢, 硫酸盐还原菌, 安全防护

Cause Analysis and Safety Prevention Measures of Hydrogen Sulfide in LiXX Block

Yifang Wang, Rong Xiang, Bofei Xing

Oil Production Plant No.2, Changqing Oilfield Company of Petro China, Qingcheng Gansu

Received: Jun. 23rd, 2022; accepted: Aug. 30th, 2022; published: Sep. 9th, 2022

Abstract

During the development of oil and gas fields, hydrogen sulfide is often accompanied with highly toxic gas, which is highly harmful to people and equipment. This paper briefly introduces the characteristics of hydrogen sulfide, analyzes the causes of hydrogen sulfide in liXX block with high hydrogen sulfide content, and puts forward targeted hydrogen sulfide prevention and control safety measures through laboratory tests and field practice, which provides a technical reference for the safe development of similar reservoirs.

Keywords

Hydrogen Sulfide, Sulfate Reducing Bacteria, Safety Prevention

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫化氢是一种具有典型臭鸡蛋气味,无色的可燃性气体,仅次于氰化物的剧毒物。其密度大于空气,相对密度 1.19,相对分子质量 34.08,熔点 -82.9°C ,沸点 -60.3°C ,易溶于水,20 $^{\circ}\text{C}$ 时 2.9 体积气体溶于 1 体积水中,亦溶于醇类、二硫化碳、石油溶剂和原油中。20 $^{\circ}\text{C}$ 时饱和蒸气压为 1874.5 kPa,空气中爆炸极限为 4.35%~45.5% (体积比),自燃温度 260 $^{\circ}\text{C}$,一旦吸入浓度达到 1000 mg/m^3 时可致人很难抢救而死亡,它在空气中的最终氧化产物为硫酸和(或)硫酸根阴离子。

油气田开发过程中常产生硫化氢气体,其对人具有高危害性,对金属设备具有高腐蚀性,严重影响油田正常生产,并且在修井、增产措施作业过程中,对现场施工人员身体健康,甚至生命造成极大威胁。含硫化氢油气田的安全开发逐渐被各石油公司所重视,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,必须加强对硫化氢形成机理的研究探讨,进一步掌握硫化氢气体的安全防治措施。这是保证油气开采安全进行的重要保障。

里 XX 区块位于甘肃环县八珠乡境内,主力开发层位 Y10,为典型边底水油藏。2021 年采用 300 \times 300 m 反七点井网开发,油藏中深 1701 m,边底水发育(底水 62.6 m),目前油井开井 85 口,日产液 564 m^3 ,日产油 366 t,综合含水 22.7%。开发初期委托有资质的第三方对区块内 2 座站点以及 85 口油井进行硫化氢含量检测,检测方法采用测试管瞬时检测,其中 54 口油井硫化氢平均含量测定 9257 ppm,通过检测岭 20 转油站 2 个监测点硫化氢平均浓度 2502.5 ppm,岭 2 转油站 7 个监测点硫化氢平均浓度 4378.5 ppm,属高含硫化氢生产区块。

2. 里 XX 区块硫化氢产生原因

近年以来,油气田的开发技术有很大的进步,并在硫化氢防治问题研究方面也取得了一定成果。根据目前的研究成果,认为油气田在开发过程中出现的硫化氢,其形成机理主要包括以下几个方面。

2.1. 硫酸盐还原菌还原作用

里 XX 区块油藏中深 1701 m,地层油藏的温度一般在 60 $^{\circ}\text{C}$ 左右,地层中存在硝酸根离子和铵根离子,这为硫酸盐还原菌提供了良好的生存环境和营养物质,因此,该处一般存在大量的硫酸盐还原菌。有研究对含有硫化氢的油水混合物进行分析,取混合物破乳后的水样放入有铁钉的细菌瓶中进行培养。结果发现铁钉遭到腐蚀,培养液的颜色明显变黑,并有一股臭鸡蛋气味溢出,从而判定在硫酸盐还原菌的代谢产物中存在大量的硫化氢[1]。另外,在油田开发开采过程中,为了保持地层能量,通常会采取用注水井往油层注水的方式,但注入水因为投加杀菌剂不到位,采出水中一般含有硫酸盐还原菌和硝酸根,与地层中的盐酸盐处于厌氧条件下,然后在硫酸盐还原菌的作用下,会还原导致硫化氢气体的出现。

2.2. 硫酸盐热化学还原作用

当储层温度达到 120 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 时,烃类或有机物和硫酸盐矿物会发生一定的化学反应,从而产生硫化氢[2]。分析热化学反应的成因,主要是油气藏储层中的硫矿物会在地质条件下与油气产生化学反应,从而出现硫化氢。由于地层深处往往处于高压和高温的状态,地层中含有的硫矿物会与烃类发生化学反应。而处于较高温下,含硫的有机物也可能会发生热化学反应,从而产生硫化氢。归纳发生热化学反

应形成硫化氢需要满足以下几个条件：一是含有硫矿物或者硫酸根离子；二是有比较丰富的烃类或者有机物；三是温度在 120℃~150℃ 以上的情况[3]。

2.3. 含硫有机化合物的热分解

油气田中硫化氢很多都是由于油气藏中的含硫有机化合物，在一定温度和压力条件下发生热化学分解形成的。这些含硫有机化合物处于高温的条件下，含硫杂环中的 S-C 链(活化能较低)会出现断裂，从而形成硫化氢。如 $RCH_2CH_2SH \rightarrow RCH=CH_2 + H_2S \uparrow$ 。这种生成的过程也被称为裂解型硫化氢。在此过程中，含硫的有机质首先向含硫干酪根和含硫烃类转化，当温度提升到 80 摄氏度后，干酪根中的原子会慢慢断裂，生成包括硫化氢气体在内的混合气体，但是浓度相对较低。当温度继续提升达到 130 摄氏度的时候，硫杂环会出现断裂，进入深裂解作用的阶段，从而生成更多的硫化氢[4]。

2.4. 里 XX 区块生产原因

根据里 XX 区块的地质条件，油层水中含有的硫酸盐以及原油中含有有机物，都为硫酸盐还原菌的生长繁殖提供了适宜条件，而且在水样中检测到了 SRB 代谢所需要的营养底物，据此大量的硫化氢可能来源于 SRB 的代谢。所以推出硫酸盐还原菌的还原反应应该是硫化氢产生的主要原因。

应用绝迹稀释法测细菌含量，按照《SY/T 0532-2012 油田注入水细菌分析方法绝迹稀释法》中方法对里 XX 区块站内水样进行检测(见图 1)，实验结果见表 1 所示。SRB 总细菌数为 $> 3 \times 10^7$ 个/mL，SRB 含量较高，证实了里 XX 区块硫酸盐还原菌的还原反应是硫化氢产生的主要原因。

Table 1. Results of bacterial culture experiment

表 1. 细菌培养实验结果

水样名称	项目	生长指标	生长指标对应细菌数, 个/mL	级数	总细菌数, 个/mL
里 XX 区块内转油站水样	SRB	221	3	10^7	$> 3 \times 10^7$



Figure 1. SRB test results (lower three rows)

图 1. SRB 实验结果(下三排)

3. 硫化氢治理室内试验及对策

从硫化氢的成因分析制定室内对策，解决地层中含硫有机化合物的裂解导致的硫化氢气体，只能通过吸收的方式，地层中硫酸盐还原菌的作用下产生的硫化氢气体，投加杀菌剂抑制细菌的生长，从而消

除硫化氢的产生。硫化氢防治不仅要积极消除硫化氢产生的源头，还需要积极的防治在作业过程中溢出的硫化氢气体，保障作业人员的人身安全。首先是投加脱硫剂，将采出液中的硫醇、硫醚、二硫化物等转化成胺盐等水溶性化合物，随着原油脱水、脱盐一并脱去。其次是投加硫酸盐还原菌杀菌剂，在注入水中投加杀菌剂，消灭细菌，防止硫化氢的产生。

3.1. 脱硫剂

目前油田企业关注度比较高的脱硫方法为有机醇氨法，具有显著的脱硫效果，同时经济实惠，是油田开发中除硫剂的首选。作为一种石油助剂，其作用原理为：在醇氨助剂的作用下，对硫化氢进行吸收，并发生一定的化学反应，此种方法为化学吸收；再生时释放出的硫化氢，或者在高压下在溶剂中溶解，此为物理吸收，在低压下释放硫化氢以及回收硫化氢。未来就原油脱硫方面，工业化应用比较广泛的脱硫剂是甲基二乙醇胺水溶液及其改性溶剂，作为吸收剂的湿法吸收工艺，这也是胺法脱硫工艺未来的发展趋势。里 XX 区块经过现场药品选型、技术服务等方式综合评价，最终确定转油站点、油井投加长庆化工集团有限责任公司生产的油气集输用 CQTS-1 脱硫剂。该助剂是由胺类氧化物制取的具有氧化性的液体制剂，含有 N、O、H 等元素。可将硫醇、硫醚、二硫化物转化成胺盐等水溶性化合物，随着原油三项分离器或沉降罐脱水、脱盐一并脱去。经实验确定，CQTS-1 脱硫剂与现用破乳剂、清蜡剂、缓蚀剂等常用化学药剂具有良好的配伍性。且满足 Q/CHG 072-2015 油气集输用硫化物去除剂技术要求(表 2)。

Table 2. CQTS-1 Main technical indicators
表 2. CQTS-1 主要技术指标

项目	指标
外观	均一液体
密度(20℃) g/cm ³	0.9500~1.1500
pH 值	≥8
运动粘度(25℃) mm ² /s	≤20
脱硫率	≥85%

3.2. 杀菌剂

添加杀菌剂的方式能从根本上解决因注入水因素导致硫化氢产生的问题。目前国际上对硫酸盐还原菌杀菌剂具有较多的研究，其中应用最广泛的是以季铵盐杀菌剂为代表的硫酸盐还原菌杀菌剂。该类型的杀菌剂为吸附型，也是国内油田使用种类最多的杀菌剂，同时季铵盐杀菌广谱性较强，是最早使用的阳离子表面活性剂，因井下细菌具有负电性特型，上述杀菌剂阳离子在静电以及氢键作用力的帮助下直接作用在细菌上，不断在细菌的细胞壁上聚集季铵盐，阻碍细胞的呼吸作用，影响细胞的正常代谢；不仅如此，杀菌剂中的疏水基和细菌的亲水基相互作用，导致细胞内的蛋白质变性，对细胞膜的通透性加以改变，最终细胞会溶解而死亡。根本上杜绝了因注入水因素导致硫化氢产生。里 XX 区块转油站加药间投加杀菌剂主要有 SJ-66 和 SJ-99 杀菌剂、SW-60 和 SW-80 杀菌剂(符合 Q/SY 17049-2020 油田水处理用杀菌剂技术要求)，是一种季铵盐杀菌剂，投加后硫酸盐还原菌残余菌数 ≤ 10 个/mL，能有效的消灭硫酸盐还原菌。

4. 现场应用效果及安全措施

根据里 XX 区块硫化氢产生的原因分析及室内研究结果，该区块硫化氢的主要成因是硫酸盐还原菌

代谢硫酸盐产生的, 因此, 从根源上抑制或杀死硫酸盐还原菌, 可以防止硫化氢产生。采取的措施是制定了该区块水井、油井同时治理的技术对策, 标本兼治, 有效消除并抑制硫化氢。对采油井井筒采取投加脱硫剂的方式, 利用密闭加药装置向套管连续滴加脱硫剂, 或通过人工投加方式周期性的投加脱硫剂, 通过化学反应将硫化氢脱除。存在主要问题是人工投加工作量大, 人身安全也难保证, 药剂投加通过套管壁存在挂壁损失, 很难保证所有药剂流入到动液面上。采取措施可以安装密闭加药装置减轻劳动强度, 投加脱硫剂时将脱硫剂稀释或注入后用清水冲洗套管减少挂壁损失。对水井采取源头治理, 在转油站注水系统采用连续加药的方式去除注入水的硫酸盐还原菌, 减少和消除硫化氢的产生。存在主要问题是需要两种以上的有效杀菌剂轮换投加, 防止硫酸盐还原菌产生抗药性, 影响除硫效果。

4.1. 投加脱硫剂

加药工艺及加药方式。转油站站內通过连续加药装置将 CQTS-1 (原液或兑水)通过加药泵注入总机关或三相分离器处理装置入口。油井井口通过井口加药装置、密闭加药装置、加药车或人工投加油套环形空间后, 可在油井液面以上形成脱硫剂液封去除硫化氢。

油井、场站投加计划。岭 2 转、岭 20 转配套连续投加装置, 可实现连续加药。如表 3 所示, 里 165-3、珠 18 两个井场配套加药装置连续投加, 其余井场加药采取加药车或简易加药装置每天定期投加, 加药浓度为 30%。加药过程中定期检测硫化氢的含量, 根据检测结果动态调整加药量。

Table 3. Desulfurizer agent dosing plan for liXX high hydrogen sulfide sites

表 3. 里 XX 高含硫站点脱硫剂投加计划

序号	站点	取样位置	液量(m ³)	硫化氢浓度(ppm)	脱硫剂用量(Kg/d)
1	岭二十转	总机关	600	5000	300
2	岭二转	总机关	800	4000	200

按照加药计划投加脱硫剂后, 严格按照《SN/T2943-2011 天然气中硫化氢含量的测定检测管着色长度法》检测硫化氢的含量, 评价脱硫效果。其中 54 口油井硫化氢平均含量由 9257 ppm 下降到 254.8 ppm, 采出液通过集输管线输送到岭 20 转油站 2 个监测点硫化氢平均浓度由 232.5 ppm 下降到 8.2 ppm, 岭 2 转油站 7 个监测点硫化氢平均浓度由 178.5 ppm 下降至 6.6 ppm, 效果明显。

4.2. 连续投加杀菌剂

在采出水中每 3 天轮换投加 SJ-66 和 SJ-99 杀菌剂, 防止细菌产生抗药性, 投加浓度为 100~120 ppm, 减少注入水地层中硫细菌数量, 预防和遏制硫化氢的产生。如图 2 所示, 将投加 100 ppm 杀菌剂的采出液放置 20 天后检测硫化氢含量, 仍没有新的硫化氢产生, 说明经过杀菌处理后, 采出液中已经不存在适宜硫酸盐还原菌生长的条件, 硫酸盐还原菌已经不能正常代谢产生硫化氢。

4.3. 其他安全防护措施

除了采取加药方式的防治措施外, 加强对井站工作人员相关培训, 使其掌握现场防护方法和紧急处理措施, 提高人员对硫化氢的防范处置能力; 强化设施的防腐防治措施, 配备完善的防护设备、检测器材; 明确职责和完善告知、监测、警示等规章制度; 建立健全硫化氢防护体系等都是防止硫化氢的有效举措。

井下作业过程中, 提前采用投加脱硫剂的液体循环井筒, 循环 1 周半以上, 井口检测无硫化氢气体

后开始作业；起管柱前进行毒害气体应急演练，按照井控细则的要求，时间和步骤达到要求后进行作业，作业过程中随时监测硫化氢气体含量，出现异常立即启动应急预案组织关井。



Figure 2. Dosing device diagram of Ling 2 site water transfer treatment system

图 2. 岭 2 转水处理系统加药装置图

站点加药过程中，作业人员需根据生产区域的风向标，确定上风方向；手持便携式硫化氢气体检测仪站在上风口沿风向对加药装置附近实施浓度检测，确定作业区域硫化氢浓度，硫化氢浓度 ≤ 10 ppm 时，作业人员携带便携式气体检测仪开展加药作业，硫化氢浓度 > 10 ppm，作业人员必须穿戴好正压式空气呼吸器并携带便携式硫化氢气体检测仪开展作业。

井口加药过程中，作业人员需根据生产区域的风向标，确定上风方向；井口加药时，作业人员必须穿戴好正压式空气呼吸器并携带便携式硫化氢气体检测仪开展加药作业，过程中随时注意井口附近硫化氢浓度变化；加药作业时作业人员应站在上风口井口侧面(勿正对井口)，侧身打开取样阀；作业人员在放空时放空液体必须倒入指定地点，统一做无害化处理。

5. 结论与认识

- 1) 里 XX 区块单井和转油站检测硫化氢含量均较高,属于高含硫化氢生产区块,生产现场风险较高。
- 2) 根据里 XX 区块地质特型,采出液分析等,得出硫酸盐还原菌的还原反应是硫化氢产生的主要原因。
- 3) 硫酸盐还原菌的分布主要在油井井筒与近井地带,注水系统、水井井筒及近井地带。
- 4) 通过投加脱硫剂能有效防治硫化氢的产生,效果明显,注入水中投加杀菌剂,能有效消灭硫酸盐还原菌,防止硫化氢产生。
- 5) 加强对井站工作人员的硫化氢知识相关培训,掌握现场防护方法和紧急处理措施,提高人员对硫化氢的防范处置能力,尤其是对空气呼吸器的检查保养和使用,提高防护能力,削减隐患。
- 6) 通过对里 XX 区块油水井的综合治理,有效的防治了硫化氢的产生,恢复了硫化氢超标油井的正生产,为类似区块的硫化氢产生原因分析及治理工作提供了成功的借鉴模板。

参考文献

- [1] 赵鑫, 陈立海, 陈刚. 油气田硫化氢形成机理与安全防治分析[J]. 化工管理, 2014(35): 92.
- [2] 张吉东, 俞英, 黄海燕. 油气田硫化氢形成机理及影响因素研究[J]. 科技创新与应用, 2014(23): 143.
- [3] 宣延军. 油气田硫化氢的危害与防范技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(3): 19.
- [4] 罗佳洁. 油气田开发中硫化氢产生机理和防治研究[J]. 化工管理, 2016, 1(2): 149.