

文章编号:1000-4092(2019)02-277-03

渤海油田注水用液体脱硫剂的筛选和现场应用*

胡 廷

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司,天津 300451)

摘要:针对渤海某油田注水系统硫化氢浓度过高的现状,通过测定脱硫剂对注入水的脱硫效率和阻垢剂对注入水中钙离子浓度的影响,优选出改性三嗪类液体脱硫剂和聚磷酸盐防垢剂,并在注水水源井所在C平台进行了现场中试。结果表明,改性三嗪类液体脱硫剂对注入水的脱硫效率为98.1%,脱硫效果最好,但会使水中钙离子浓度降低,出现结垢。与聚磷酸盐防垢剂一起使用可明显减少钙离子的沉积。在平台现场药剂中试时,脱硫剂和防垢剂加量分别为500 mg/L和20 mg/L,水源井系统的硫化氢浓度由800 mg/m³降至约20 mg/m³,产液中的硫化氢量从150 mg/m³降至约4 mg/m³,满足平台脱硫的需求,同时避免了沉积垢。图2表2参12

关键词:注水系统;液体脱硫剂;防垢剂;现场应用;渤海油田

中图分类号:TE868;TE869 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.017

油田投入开发后,随着开采时间的增长,油层压力不断下降,地下原油大量脱气,黏度增加,油井产量大大减少,甚至会停喷停产,造成地下残留的大量原油无法采出。注水开发是海上油田开发的重要方法之一。它能有效补充地层能量、保持地层压力,对提高采油速度和采收率起到了重要作用^[1-6]。

渤海某油田采出液中检测出较高浓度的硫化氢。硫化氢是具有很强毒性和刺激性的气体,随着温度和压力的降低,硫化氢不断溢出,会对固井水泥石、套管、输送管线等设备造成腐蚀^[7-8],不仅导致油气井和设备的寿命缩短、设备损坏等,严重时可使生产设备失效,极易造成人员伤亡等重大事故^[9-11]。通过现场排查,确认硫化氢来源于平台注水井,质量浓度高达800 mg/m³。目前海上油田广泛采用有机胺和醛类脱硫剂,脱硫效果较差,在加量为800 mg/L时,硫化氢量仍高达350 mg/m³,对油田工作人员人身安全造成严重威胁。本文针对这一情况开展液体脱硫剂的研究,优选出性能最佳的改性三嗪液体脱硫剂,研究了其对油田注水结垢的影响,并

在注水井所在C平台进行了现场中试。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液(0.01 mol/L)、NaOH标准溶液(2 mol/L)、钙指示剂,分析纯,天津化学试剂三厂;有机胺脱硫剂1#(主要成分乙醇胺)、有机胺脱硫剂2#(主要成分二乙醇胺)、有机胺脱硫剂3#(主要成分甲基二乙醇胺)、有机磷酸酯类防垢剂、聚磷酸盐防垢剂,工业品,无锡协力环保科技有限公司;络合铁脱硫剂1#(主要成分络合铁、硫酸钠)、络合铁脱硫剂2#(主要成分络合铁),工业品,四川西油致诚石油技术有限公司;醛类脱硫剂,工业品,康事特科技(天津)有限公司;三嗪脱硫剂1#、有机磷酸类防垢剂、聚羧酸类阻垢剂,工业品,胜利油田胜利化工有限责任公司;三嗪脱硫剂2#,工业品,武汉国力通能源环保有限公司;改性三嗪脱硫剂1#(葡萄糖酸改性)、改性三嗪脱硫剂2#(氨三乙酸改性),自制;油田注水井水样,离子组成(单

* 收稿日期:2018-07-19;修回日期:2018-10-19。

基金项目:中海油能源发展股份有限公司重大科技专项“水处理产业化技术及装备研究”(项目编号HFZXKT-ZX201608)。

作者简介:胡廷(1983-),男,高级工程师,武汉工程大学化学工程与工艺专业工学学士(2006),从事油田化学助剂研发,通讯地址:300452 天津市塘沽区渤海石油路688号港建三号楼工程技术公司,电话:022-66907719, E-mail: huting3@cnooc.com.cn。

位 mg/L)为: Ca^{2+} 124.5、 Mg^{2+} 43.87、 Na^+ 1196.68、 K^+ 17.92、 Cl^- 1331.19、 SO_4^{2-} 653.87、 HCO_3^- 582.23、 CO_3^{2-} 18.54。

GV-110S 硫化氢检测手泵,日本 Gastec 株式会社;硫化氢检测管,量程 10~1000 mg/m³,上海劳保所;DHG-9145A 型恒温烘箱,上海一恒科技有限公司;AL204 型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

(1) 脱硫性能评价

参考出入境检验检疫行业标准 SN/T 2943—2011《天然气中硫化氢含量的测定 检测管着色长度法》,现场采样测定液体脱硫剂的性能。先将一定量脱硫剂注入密闭容器,再加入 1 L 油田注水井水样(水样温度 60℃),立即密封容器,持续振荡保证药剂混合均匀,静置 5 min 后用硫化氢检测手泵取密闭容器顶部气样检测硫化氢浓度。按加入脱硫剂前后的硫化氢浓度差与未加脱硫剂的硫化氢浓度比计算脱硫效率。脱硫效率越高,脱硫性能越好。

(2) 阻垢性能评价

三嗪和改性三嗪脱硫剂均含有叔胺基团,呈碱性。在三嗪与 H₂S 反应后形成的胺也为碱性。在使用脱硫剂脱硫的过程中,容易导致注水结垢量增加的问题。注水结垢通常是钙镁碳酸盐或硫酸盐沉淀的结果,而本文所涉及的平台注水井水样镁离子含量较低,因此主要考察加入优选的脱硫剂产品后注水井水样中钙离子的浓度变化,以判断脱硫剂产品对注水水质的影响。将注水井水样装入 100 mL 比色管中,加入一定浓度的待测药剂,加塞密封,置于 60℃ 烘箱中恒温 24 h 以上,取出至温度降至常温。观察比色管内介质的结垢情况,若有结垢,将介质摇匀后过滤,参考国家标准 GB 7476—87《水质 钙含量的测定 EDTA 滴定法》进行滴定试验,测定滤液中的钙离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 脱硫性能

在 1000 mL 注水井水样中加入 500 mg/L 脱硫剂,由脱硫效率(表 1)可见,改性三嗪脱硫剂 2# 的脱硫效率为 98.1%,脱硫效果最好。

表 1 不同脱硫剂的脱硫效率*

脱硫剂	硫化氢含量/(mg·m ⁻³)	脱硫效率/%	脱硫剂	硫化氢含量/(mg·m ⁻³)	脱硫效率/%
有机胺脱硫剂 1#	120	85.0	醛类脱硫剂	620	22.5
有机胺脱硫剂 2#	90	88.8	三嗪脱硫剂 1#	55	93.1
有机胺脱硫剂 3#	98	87.8	三嗪脱硫剂 2#	68	91.5
络合铁脱硫剂 1#	550	31.3	改性三嗪脱硫剂 1#	30	96.3
络合铁脱硫剂 2#	480	40.0	改性三嗪脱硫剂 2#	15	98.1

*空白的硫化氢含量为 800 mg/m³。

2.2 阻垢性能

在平台注水井水样中加入不同的药剂,在 60℃ 下保温 24 h,过滤后进行用 EDTA 滴定法测定 Ca²⁺ 浓度,结果如表 2 所示。在注水井水样中加入 500 mg/L 脱硫效果最好的改性三嗪脱硫剂 2# 后,水样中 Ca²⁺ 浓度明显降低,说明大量的 Ca²⁺ 已沉积。如不加以控制则很容易在脱硫剂的应用过程中出现结垢,形成不溶于水的沉淀物堵塞管线,而加入 20 mg/L 聚磷酸盐防垢剂可有效减少钙离子的沉积。这是由于防垢剂的吸附,使垢表面的正常结垢状态受到干扰(畸变),抑制或部分抑制了晶体的继续长大,使成垢离子处在饱和状态或形成松散的垢被水流带走;另外防垢剂在水中解离后的阴离子与成垢的阳离子通过络合(螯合)产生稳定的水溶性的环状结构,起到防垢效果。有机多元磷酸盐防垢剂具有良好的化学稳定性,基本上不被酸碱破坏,也不易水解

表 2 药剂对注入水中 Ca²⁺ 浓度的影响

药剂 1	药剂加量/(mg·L ⁻¹)	药剂 2	药剂加量/(mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
空白				156.22
改性三嗪脱硫剂 2#	500			20.29
改性三嗪脱硫剂 2#	800			17.29
改性三嗪脱硫剂 2#	500	有机磷酸酯类防垢剂	20	113.62
改性三嗪脱硫剂 2#	500	聚磷酸盐防垢剂	20	148.25
改性三嗪脱硫剂 2#	500	有机膦酸类阻垢剂	20	121.37
改性三嗪脱硫剂 2#	500	聚羧酸类阻垢剂	20	109.25

和降解,能耐较高的温度,同时具有一定的缓蚀效果,是近年来最受关注的多功能油田化学助剂之一^[12]。

2.3 现场中试及监测结果

2014年12月17日~20日在平台现场进行改性三嗪脱硫剂2#的中试试验,药剂加注量为500 mg/L。监测注水水源井所在C平台水源井脱气罐的硫化氢浓度和中心处理平台CEPA平台来液断塞流捕集器中的硫化氢浓度变化,结果见图1。C平台水源井脱气罐的硫化氢量从大于500 mg/m³降至约20 mg/m³,中心处理平台CEPA中的硫化氢量从120 mg/m³左右降至10 mg/m³以下,脱硫效果显著。但在试验期间出现了水源井系统增压泵出口压力下降、水量减少的现象,脱硫效果波动。停泵拆开滤网检查,发现滤网上有大量的沉积物。

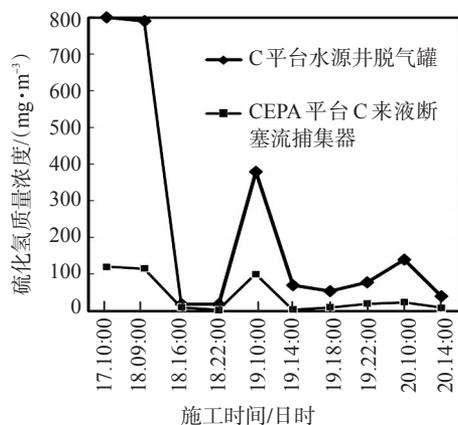


图1 加入改性三嗪脱硫剂2#对主要监测点硫化氢浓度的影响

2015年1月26日~30日在平台现场再次进行中试试验,其中改性三嗪脱硫剂2#的加注量为500 mg/L,聚磷酸盐防垢剂的加注量为20 mg/L。平台水源井脱气罐硫化氢浓度和中心处理平台CEPA平

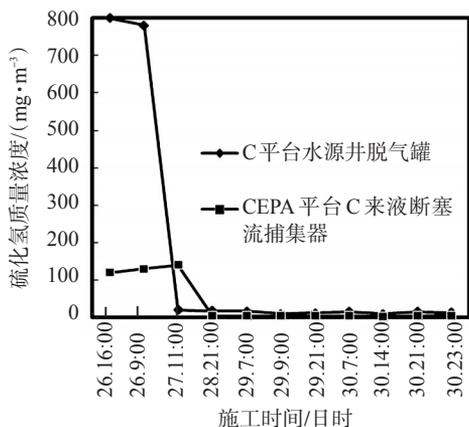


图2 加入改性三嗪脱硫剂2#和聚磷酸盐防垢剂对主要监测点硫化氢浓度的影响

台来液断塞流捕集器的硫化氢浓度变化见图2。加注改性三嗪脱硫剂2#和聚磷酸盐防垢剂后,C平台水源井脱气罐的硫化氢量可降至约20 mg/m³,CEPA平台C来液断塞流捕集器中的硫化氢量可降至约4 mg/m³。加注聚磷酸盐防垢剂后,水源井系统正常,未发现沉积垢。

3 结论

针对渤海某海上油田注水系统硫化氢浓度过高、危害操作人员人身安全的现状,通过测定脱硫剂对注入水的脱硫效率和阻垢剂对注入水中钙离子浓度的影响,优选出改性三嗪类液体脱硫剂和聚磷酸盐防垢剂产品,并在注水水源井所在C平台进行了现场中试。在脱硫剂加量500 mg/L、防垢剂加量20 mg/L时,水源井系统的硫化氢量从800 mg/m³降至约20 mg/m³,产液中的硫化氢量从150 mg/m³降至约4 mg/m³,满足平台脱硫的需求,同时避免了沉积垢,为油田的安全生产提供了保障。

参考文献:

- [1] 杨晓莉. 论油田开发过程中采油厂注水系统的管理[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013, 33(23): 227.
- [2] 许德禹, 范全伟, 范平革. 分压注水技术的应用[J]. 中国设备工程, 2012(10): 24-25.
- [3] 管虹翔, 谭杨, 李海津, 等. 海上注水油田多压力注水系统可行性分析[J]. 钻采工艺, 2014, 37(5): 53-55.
- [4] 赵见平, 王金兰, 高兴旺. 油田注水系统效率提升探讨[J]. 现代商贸工业, 2012, 18(4): 264.
- [5] 陈领君. 提高油田注水系统效率理论与技术研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2010: 1-3.
- [6] 杜宁波, 李俊成, 朱名昭. 提高靖安油田注水系统效率技术研究与应用[J]. 石油化工应用, 2010, 26(7): 39-42.
- [7] 王伟. 浅谈H₂S气体对油、套管的腐蚀特性及防护措施[J]. 中国科技信息, 2005, 24(12): 69.
- [8] 严思明, 王杰, 卿大咏, 等. 硫化氢对固井水泥石腐蚀研究[J]. 油田化学, 2010, 27(4): 366-370.
- [9] 刘永刚, 罗琼英, 李三昌, 等. 硫化氢腐蚀环境下的钻具失效研究[J]. 石油矿场机械, 2009, 38(3): 62-65.
- [10] 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.
- [11] 张永成, 王洪辉, 李应祥, 等. 青海油田三厂硫化氢形成机理及腐蚀性研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2011, 33(1): 151-155.
- [12] 魏斌, 严密林, 白真权, 等. 四羟甲基季盐:一种新型多功能油田化学剂[J]. 油田化学, 2006, 23(2): 184-187.

(下转第290页。to be continued on p.290)

effect of water saturation on the reaction was also investigated. The results showed that the stabilized chlorine dioxide solution could be used as a type of catalyst, which could accelerate the reaction rate of oxygen and the crude oil to decrease the concentration of remaining oxygen when the gas reached the production well. The O₂ concentration could be greatly reduced to 6% and CO₂ concentration was greatly increased to 7.6% on condition with catalyst under the pressure of 12 MPa and the temperature of 45 °C after the reaction of 48 h, which could ensure the safety of air flooding in medium-low temperature reservoirs. In addition, the colloid and asphaltene content could be decreased from 10.5% to 6%, the asphaltene content could be decreased from 24% to 20%, and the saturated hydrocarbon content could be increased from 63.8% to 68%. The chlorine dioxide catalyst was adaptable of the accelerated oxidation of air flooding in the medium-low temperature reservoir with water saturation lower than 60%, while the accelerated oxidation effect was worse when the high water saturation was higher. The experimental results could provide theoretical basis for the application of air flooding in a media-low temperature reservoir.

Keywords: *air flooding; ClO₂ solution; oxidization; acceleration; meida-low temperature reservoir*

(上接第279页。 continued from p.279)

Research and Application of Liquid Desulfurizer for Water Injection in Bohai Oilfield

HU Ting

(CNOOC EnerTech-Drilling & Production Co., Tianjin 300452, P R of China)

Abstract: In view of the high concentration of hydrogen sulfide in water injection system of an oilfield in Bohai Sea, the modified triazine liquid desulfurizer and polyphosphate scale inhibitor were selected by measuring the desulfurization efficiency of desulfurizer on injected water and the effect of scale inhibitor on calcium ion concentration in injected water. Furthermore, the field pilot test was carried out on platform C where was the location of water injection well. The results showed that the desulfurization efficiency of modified triazine liquid desulfurizer for injected water was 98.1%, and the desulfurization effect was the best, but the concentration of calcium ion in water would reduce and scaling would occur. While used with polyphosphate scale inhibitor, the deposition of calcium ion could be significantly reduced. During the pilot test of the platform, the dosage of desulfurizer and scale inhibitor was 500 mg/L and 20 mg/L respectively. The concentration of hydrogen sulfide in the water source well system reduced from 800 mg/m³ to about 20 mg/m³, and the amount of hydrogen sulfide in the production fluid reduced from 150 mg/m³ to about 4 mg/m³, which met the desulfurization requirement of the platform and avoided depositing scale.

Keywords: *water injection system; liquid desulfurizer; scale inhibitor; field application; Bohai oilfield*