

渤海某油田硫垢问题治理的研究

宋晓莉¹ 尤秋彦² 牛心蕙¹ 周立山¹ 滕大勇¹ 赵新星¹

1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131;
2. 中国石油大港油田公司石油工程研究院油层保护中心, 天津 300131

摘要:针对渤海某油田在脱硫过程中产生的严重硫垢沉积问题,以二甲基二硫醚(DMDS)为主剂,加入氢氧化钠(NaOH)、二甲基甲酰胺(DMF)和水进行复配得到复合硫溶剂,研究组分配比、药剂用量、溶解温度、溶解时间对溶硫率的影响,得出复合硫溶剂的最佳配比 DMDS : NaOH : DMF : 水 = 1 : 2 : 4 : 3,治理硫垢的最佳条件:药剂用量为硫垢重量的 20 倍,溶解温度为 45℃,溶解时间为 50 min,在此条件下,溶硫率可达到 100 %。现场条件模拟实验证实了该硫溶剂具有优异的除硫性能。

关键词:硫垢;复合;硫溶剂;溶硫率;除硫性能

DOI:10. 3969 /j. issn. 1006 - 5539. 2018. 06. 006

Study on the Governance of Sulfur Deposition of Some Oilfields at Bohai Sea

Song Xiaoli¹, You Qiuyan², Niu Xinhui¹, Zhou Lishan¹, Teng Dayong¹, Zhao Xinxing¹

1. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co. Ltd., Tianjin, 300131, China;
2. Petroleum Engineering Research Institute of PetroChina Dagang Oilfield Company, Tianjin, 300131, China

Abstract: Aiming at the serious sulfur deposition of some oil field at Bohai sea, a new type of complex sulfur solvent has been compounded with dimethyl disulfide (DMDS), sodium hydroxide, dimethylformamide (DMF) and water. The influences of component ratio, sulfur solvent dosage, dissolving temperature and dissolving time on melting sulfur rate are investigated. The optimum conditions are as follow, the mass ratio of DMDS, NaOH, DMF and water is 1 : 2 : 4 : 3. The sulfur solvent dosage is 20 times of the sulfur deposition, and dissolving temperature is 45℃ and dissolving time is 50 minutes. Under the optimum conditions, the melting sulfur rate reaches 100 %. The complex sulfur solvent shows the excellent sulfur melting performance under the simulated field conditions.

Keywords: Sulfur deposition; Compound; Sulfur solvent; Sulfur melting rate; Sulfur melting performance

0 前言

目前,世界上所发现的天然气藏中,大多都有 H₂S

气体的存在^[1]。随着能源需求的极速增长,一大批高含硫油气田被相继开发出来,H₂S 和 CO₂ 含量较高是这类油气田的主要特征^[2],国内最大的海上油气田——渤海

收稿日期:2018-06-29

基金项目:中海油能源发展股份有限公司重大专项“海洋工业海上设施腐蚀防护一体化技术及产品研究——海上油气田复合脱硫剂的开发及应用研究”(HFZDZX-2017-08)

作者简介:宋晓莉(1979-),女,安徽合肥人,高级工程师,学士,从事油田化学品研究与开发工作。

某油田便是其中的典型代表。硫化物通常具有恶臭、剧毒和强腐蚀性等特征,不仅会对人体健康产生危害,同时也给油气田生产和油气集输带来许多安全问题^[3]。为此,蓬勃作业区引入超重力旋转填充床(RPB)作为脱硫反应器,配合有机药剂对H₂S和有机硫进行脱除^[4]。但是在使用过程中出现了硫垢沉积的问题,反应床、设备和集输管路等被硫垢堵塞,极大降低了脱硫效率,严重影响海上平台的正常生产,甚至造成停产。因此,必须采取有效措施对硫垢沉积问题进行治理。

对硫垢问题的治理,常见的技术主要有三种:电伴热解堵技术、硫沉积抑制技术和硫溶剂溶硫技术^[5]。其中,硫溶剂溶硫技术由于其操作简便、效率高、溶硫彻底等优势被广泛应用^[6]。硫溶剂主要分为物理硫溶剂和化学硫溶剂^[7-12],而化学硫溶剂的能力远远优于物理硫溶剂,常用化学硫溶剂主要有二甲基二硫化物、二芳基二硫化物、二羟基二硫化物等,这几种二硫化物尤其适用于处理严重的硫垢沉积^[13-16]。综合考虑成本和现场情况,选择二甲基二硫醚(DMDS)作为主剂,加入氢氧化钠(NaOH)、二甲基甲酰胺(DMF)和水进行复配得到复合硫溶剂,研究组分配比、复合硫溶剂用量、溶解温度、溶解时间对硫垢溶解的影响,寻求复合硫溶剂的最佳配比以及治理硫垢的最佳条件,并模拟反应床丝网条件证实了现场硫垢洗除的可行性^[17-19]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:二甲基二硫醚(DMDS)、氢氧化钠(NaOH)、二甲基甲酰胺(DMF)

实验用硫垢:取自渤海某油田现场超重力机中的沉积硫垢。

仪器:PL 4002型分析天平,DF-101 S集热式恒温磁力搅拌器,DZF真空干燥箱,抽滤真空泵。

1.2 实验方法

1.2.1 硫垢的处理

将一定量的硫垢置于带盖扁平称量瓶中,烘箱105℃加热至恒重,将恒重后的硫垢放置于干燥器中贮存。

1.2.2 硫垢溶硫率的测定

取一定量的干燥硫垢压片后用X射线荧光光谱仪测定各元素含量,结果见表1。

硫垢溶解实验:称取固定质量的硫垢置于具塞量筒中,再加入固定质量的硫溶剂轻轻晃动,加入磁力转子,盖好塞子后放入设定好温度的集热式恒温磁力搅拌器中,开始搅拌并计时;恒温一段时间后,将混合物用定量滤纸抽滤,抽滤后放入真空干燥箱中烘干恒重,冷却后

记录重量;改变不同条件重复以上操作,测出不同条件对溶硫率的影响。

表1 硫垢的组成分析结果

组分	元素含量/(%)	组分	元素质量含量/(%)
Ca	5.6	Fe	10.2
Cl	5.7	Na	1.6
Si	2.3	N	4.3
S	70.3		

1.2.3 溶硫率计算方法

溶硫率的计算公式为:

$$d = (m_1 - m_2) / cm_1 \quad (1)$$

式中: d 为溶硫率,%; m_1 为初始的硫垢质量,g; m_2 为最后未溶解的硫垢质量,g; c 为硫垢含硫率,%。

2 结果与讨论

2.1 组分比对溶硫率的影响

将DMDS、NaOH、DMF和水配置成20 g的混合药剂,固定DMF质量分数为40%,水的质量分数为30%,剩余DMDS和NaOH的总质量为6 g,探讨DMDS和NaOH的质量比对溶硫率的影响。其他条件固定为:温度30℃,硫垢质量1 g,溶解时间50 min。通过实验结果,计算溶硫率,见表2。

表2 DMDS和NaOH的质量比对溶硫率的影响

DMDS与NaOH 质量比	溶硫率/ (%)	DMDS与NaOH 质量比	溶硫率/ (%)
1:11	71.79	5:7	96.02
2:10	79.52	6:6	96.15
3:9	87.23	7:5	96.37
4:8	95.42		

从表2中可以看出,随着DMDS用量的增加,混合溶剂对硫垢的溶解性能增加。质量比小于4:8时,溶硫率增加速度较快,质量比达到4:8之后,溶硫率增加缓慢,几乎不增加,这说明DMDS的用量不再是增加溶硫率的关键因素了,当DMDS和NaOH的配比为4:8时,溶硫率可以达到95%以上,较为理想,因此确定复合硫溶剂成分的质量分数为DMDS占10%,NaOH占20%,DMF占40%,水占30%。以此为最优配比进行后续的实验,考察其他方面对溶硫率的影响。

2.2 药剂用量对溶硫率的影响

取硫垢1 g,溶解温度为30℃,溶解时间为50 min,取不同质量的复合硫溶剂考察药剂的用量对溶硫率的影响,实验结果见图1。

从图1可以看出,随着药剂用量的增大,溶硫率不断提高,当药剂用量达到20 g后,溶硫率大于95%,再增加药剂

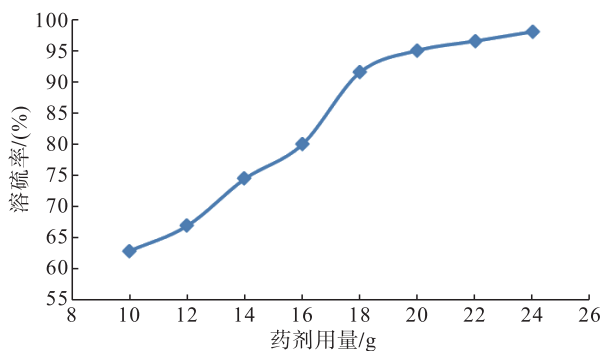


图 1 药剂用量对溶硫率的影响

用量,溶硫率增加的速度减慢,药剂用量达到 26 g 时,溶硫率仍旧没有到达 100 %,由此可以推断,当药剂用量达到 20 g 以后,溶硫率的主要决定因素不在于药剂用量,应该与其他因素有关。因此,在下一步的实验中,选择药剂用量为 20 g,再改变其他条件考察其他因素对溶硫率的影响。

2.3 溶解温度对溶硫率的影响

取硫垢 1 g,加入复合药剂 20 g,溶解时间为 50 min,同时不同的温度条件下进行硫垢溶解实验,考察不同的溶解温度对溶硫率的影响,实验结果见图 2。

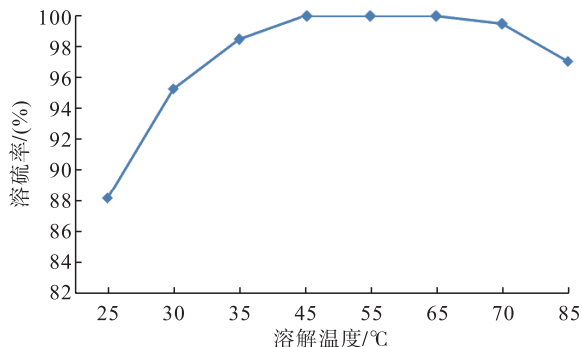


图 2 溶解温度对溶硫率的影响

从图 2 可以看出,随着溶解温度的不断升高,复合药剂对硫垢的溶解性不断增强,温度为 45℃ 时,硫垢被全部溶解,溶硫率达到 100 %,再继续升高温度,当温度大于 65℃ 时,该复合药剂的溶硫率反而降低。原因是温度过高,复合溶剂的组分挥发性明显增强,造成了溶硫率的下降。因此适度的加热对硫垢的溶解有好处,但温度不宜过高,综合考虑,选择 45℃ 为最佳溶解温度。

2.4 溶解时间对溶硫率的影响

取硫垢 1 g,加入复合药剂 20 g,溶解温度为 45℃,选取 20 min 到 90 min 的不同时间对硫垢进行溶解,考察溶解时间对溶硫率的影响,实验结果见图 3。

从图 3 可以看出,此复合溶剂对硫垢的溶解速度很快,不同时间对溶硫率影响不大,均在 90 % 以上,随着时间延长,最高溶硫率可以达到 100 %。但是随着溶解时间的进一步延长,会有单质硫从溶剂中析出,溶硫率有降低的趋势。因此选择 50 min 为最佳溶解时间。

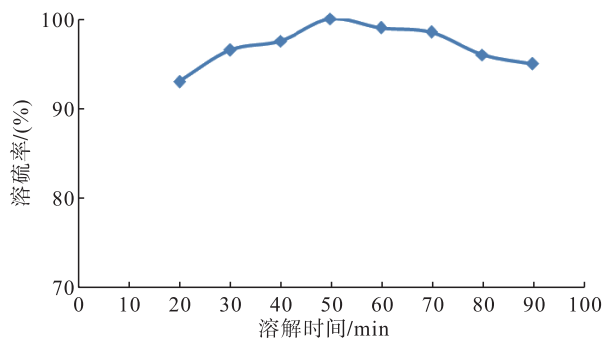


图 3 溶解时间对溶硫率的影响

2.5 药剂剂量对溶硫率的影响

为了解决现场硫垢沉积问题,尤其是超重力反应床丝网上的硫垢沉积问题,在实验室模拟反应床丝网的条件,用配置好的复合硫溶剂进行验证实验,考察在一定条件下,该药剂能否处理现场硫垢沉积问题。将一定量的硫垢附着在铁丝网上,将铁丝网捆绑后模拟反应床丝网,在温度为 45℃ 的条件下,分别用过量的水和过量药剂对硫垢进行洗除,得出初步结果后,再以硫垢重量为基准的 10、15、20 倍药剂对附着硫垢的铁丝网进行洗除,时间均为 20 min,实验方法和实验结果见表 3。

表 3 现场条件模拟实验

洗除剂	除垢前	除垢后
过量水		
过量药剂		
10 倍药剂		
15 倍药剂		
20 倍药剂		

由表3中模拟现场条件的实验结果可知,该复合硫溶剂对渤海某油田的沉积硫垢有优异的洗除性能,用过量的药剂可以将硫垢完全清除,在溶解温度为45℃的条件下,10倍和15倍药剂能洗除掉90%以上的硫垢,20倍的药剂可以洗除掉100%的硫垢,具体应用中可以根据现场实际情况进行硫溶剂用量以及洗除条件的选择。

3 结论

DMDS、NaOH、DMF和水配置成的复合硫溶剂溶硫效果良好,得出组分的质量配比为DMDS:NaOH:DMF:水=1:2:4:3。该复合硫溶剂针对渤海某油田的沉积硫垢的最佳溶硫条件为:药剂用量为硫垢重量的20倍,溶解温度为45℃,溶解时间为50 min,在此条件下,溶硫率可达到100%。用该复合硫溶剂进行现场模拟实验,结果表明,该药剂的溶硫性能优异,具体使用时可根据现场条件和硫垢沉积情况进行合适药量和洗涤条件的选择。

参考文献:

- [1] 杨海燕. 溶硫剂的筛选及性能评价[J]. 广州化工, 2013, 41 (20): 89-91.
Yang Haiyan. Screening and Evaluation of Dissolved Sulfur Agent [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41 (20): 89-91.
- [2] 江兴福, 徐人芬, 黄健章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 24-27.
Jiang Xingfu, Xu Renfen, Huang Jianzhang. Characteristics of Hydrogen Sulfide Distribution in Feixianguan Formation Gas Reservoirs in East Sichuan [J]. Natural Gas Industry, 2002, 22 (2): 24-27.
- [3] 王哲. 天然气脱硫技术研究进展[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(1): 51.
Wang Zhe. Research on Progress of Natural Gas Desulfurization Technology [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2014, 33 (1): 51.
- [4] 刘杰, 梁作中, 侯瑞, 等. 超重力药剂循环脱除海洋平台天然气中硫化氢中试研究[J]. 能源化工, 2015, 36(5): 68-70.
Liu Jie, Liang Zuozhong, Hou Rui, et al. Pilot-scale Experimental Study of High Gravity Reagent Circulation Process for Hydrogen Sulfide Removal from Natural Gas of the Offshore Platform [J]. Energy Chemical Industry, 2015, 36 (5): 68-70.
- [5] 王红娟. 适用于高含硫气藏开采运输过程中沉积硫溶解的硫溶剂研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
Wang Hongjuan. Study on Sulfur Solvent Suitable for Dissolving Deposited Sulfur During Production and Transportation of High Sulfur Gas Reservoirs [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.
- [6] 吕明晏, 张哲, 汪是洋. 高含硫气田集输系统元素硫沉积防治措施[J]. 天然气与石油, 2011, 29(3): 17-20.
Lv Mingyan, Zhang Zhe, Wang Shiyang. Preventive Measures for Elemental Sulfur Deposition in Gathering and Transporting Systems of High Sour Gas Field [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29 (3): 17-20.
- [7] Schmitt G. Effect of Elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems [J]. Corrosion, 1991, 47 (4): 285-308.
- [8] 马进, 江小玲, 曾顺鹏, 等. 高含硫气井硫溶剂筛选与研究[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2010, 12(4): 45-46.
Ma Jin, Jiang Xiaoling, Zeng Shunpeng, et al. Laboratory Screening Study of Sulfur Solvent in High-sulfur Gas Reservoir [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Sciences Edition, 2010, 12 (4): 45-46.
- [9] Nicholas H, Oz Bora, Rorberts B, et al. Advances in the Prediction and Management of Elemental Sulfur Deposition Associated with Sour Gas Production from Fractured Carbonate Reservoirs [C] // Paper SPE-77332-MS was Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 29 September-2 October, 2002, San Antonio, Texas, USA. New York: SPE, 2002.
- [10] 刘建仪, 刘敬平, 李丽, 等. 含硫气井新型溶硫剂的研究与评价[J]. 应用化工, 2013, 42(3): 401-403.
Liu Jianyi, Liu Jingping, Li Li, et al. Research and Evaluation of New Sulfur Solvent System in Sulfur Gas Well [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42 (3): 401-403.
- [11] Roberts B E. The Effect of Sulfur Deposition on Gas Well in Flow Performance [J]. SPE Reservoir Engineering, 1997, 12 (2): 118-123.
- [12] 陈赓良. 含硫气井的硫沉积及解决途径[J]. 石油钻采工艺, 1990, 12(5): 73-79.
Chen Gengliang. Sulfur Deposition in Sour Gas Wells and Its Solution [J]. Oil Drilling & Production Technology, 1990, 12 (5): 73-79.
- [13] Watson A, Nikiforuk C. Experience with Sulphur Deposition at the ESSO OBED Gas Production Facilities [C] // Paper was Presented at the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 7-10 March, 1991, Norman, Oklahoma, USA. Norman: LRGCC, 1991.
- [14] 张广东, 周文, 刘建仪, 等. 新型低毒剂低刺激溶硫剂的研制与评价[J]. 应用化工, 2014, 43(3): 412-416.
Zhang Guangdong, Zhou Wen, Liu Jianyi, et al. Development and Evaluation of a New Lower Toxicity and

- Irritation Sulfur Solvent System [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43 (3): 412-416.
- [15] Clark P D, Lesage K L, Sarkar P. Application of Aryl Disulfides for the Mitigation of Sulfur Deposition in Sour Gas Wells [J]. Energy & Fuels, 1989, 3 (3): 315-320.
- [16] 李晶明, 李圭甲, 姜清河. 高含硫天然气开发中的硫溶剂 (上)[J]. 天然气工业, 1991, 11(3): 73-77.
- Li Jingming, Li Guijia, Jiang Qinghe. Sulfur Solvent Used for Producing Sulfur-Containing Natural Gas (I) [J]. Natural Gas Industry, 1991, 11 (3): 73-77.
- [17] 涂彦, 黄瑛, 陈静. 硫溶剂在国外高含硫气田中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 44-47.
- Tu Yan, Huang Ying, Chen Jing. The Application of Sulfur Solvent in High Sour Gas Field of Overseas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2008, 37 (1): 44-47.
- [18] Garroll G T, Lindstrom M J. Flowing Sour Gas Wells SULFA-HITECH [C] // Paper was Presented at the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, February 27-March 2, 1995, Norman, Oklahoma, USA. Norman: LRGCC, 1995.
- [19] Lindstrom M J, Carroll G T, Hsing-gan Y J, et al. Process for Removing Sulfur from Organic Sulfides: USA, 5091593 [P]. 1992-02-25.

克拉美丽火山岩气田产量突破 $74 \times 10^8 \text{ m}^3$

2018年10月9日据悉,拥有75口天然气井的新疆油田克拉美丽火山岩气田,保持日产气 $300 \times 10^4 \text{ m}^3$ 连续稳产3年,累计生产天然气超 $74 \times 10^8 \text{ m}^3$,成为目前新疆油田日产气最高气田。新疆油田通过攻克一系列世界性难题,大大提高了北疆天然气供应量。

克拉美丽气田是新疆油田发现的首个千亿立方米储量规模火山岩气田,气藏地质条件复杂,储层刻画难度大,开发规律认识不清,气井普遍产水,没有成熟的开发经验可借鉴,属世界性难题。通过近10年攻关,克拉美丽气田共投产天然气井75口,成为新疆油田近年来天然气上产主力军。

新疆油田采气一厂结合多年开发管理经验,以提高储量动用率、降低产能递减率和提高采收率为核心,以气藏开发分级管控为抓手,形成“中高产井稳产、低产井稳压、产水井排液采气、间开井控制间开时率、停关井措施挖潜”气井分类管理模式和气井优化配产、排液采气等系列开发技术,持续开展侧钻、补层等措施,气藏产能综合递减率由初期的32%降到12%,为老区气藏持续稳产提供了有力支撑。

经过科研人员的持续探索,新发现气藏近3年累计建产 $4.5 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

(曾妍 摘自中国石油网)