

文章编号: 0253-2697(2014)06-1153-07 DOI:10.7623/syxb201406013

热采过程中硫化氢成因机制

林日亿¹ 宋多培¹ 周广响¹ 王新伟¹ 田鑫² 杨开²

(1. 中国石油大学储运与建筑工程学院 山东青岛 266580; 2. 中国石油辽河油田公司金马油田开发公司 辽宁盘锦 124010)

摘要: 为了防范稠油油藏注蒸汽开采过程中井口产出硫化氢所造成的安全隐患, 增强热采油井安全生产水平, 亟需对稠油热采过程中硫化氢的来源及成因机制开展相关实验研究。对辽河小洼油田洼 38 区块的岩心、原油和产出水 3 种不同物质开展了含硫量测定、硫同位素分析和 H₂S 生成热模拟实验。实验研究结果表明: 稠油热采中生成的硫化氢主要来源于岩心和稠油; 在硫同位素分馏过程中, 形成硫化物(H₂S)的 δ³⁴S 反映了硫酸盐热化学还原过程中硫在较高温度的分馏特征; 硫化氢的生成机理主要为高温高压酸性环境下稠油水热裂解和硫酸盐热化学还原之间的交互作用。

关键词: 热采; 硫化氢; 硫源; 硫同位素; 模拟实验; 成因机制

中图分类号: TE357.4

文献标识码: A

Hydrogen sulfide formation mechanism in the process of thermal recovery

Lin Riyi¹ Song Duopei¹ Zhou Guangxiang¹ Wang Xinwei¹ Tian Xin² Yang Kai²

(1. College of Architecture & Storage Engineering, China University of Petroleum, Shandong Qingdao 266580, China;

2. Jinma Oilfield Company, PetroChina Liaohe Oilfield Company, Liaoning Panjin 124010, China)

Abstract: In order to prevent potential safety hazard which is caused by hydrogen sulfide (H₂S) produced from wellhead during steam injection in heavy oil reservoir, and increasing safe production level of oil well, it is necessary to carry out experimental research on the source and formation mechanism of H₂S during thermal recovery of heavy oil. This study conducted sulfur measurement, isotope analysis, and thermal simulation experiment of H₂S generation using core, crude oil, and output water samples from the Wa-38 block in Xiaowa oilfield, a heavy oil block in Liaohe oilfield, Panjin, China. During thermal recovery of heavy oil, H₂S is mainly derived from core and heavy oil. In the sulfur isotope fractionation process, the δ³⁴S value of sulfide product (H₂S) reflects the fractional characteristics of sulfur at high temperature during thermal chemical reduction of sulfate. Regarding the formation mechanism, H₂S is mainly formed by interaction between aquathermolysis of heavy oil and thermal chemical reduction of sulfate under high-temperature, high-pressure and acidic conditions.

Key words: thermal recovery; hydrogen sulfide; sulfur origin; sulfur isotope; simulation experiment; formation mechanism

蒸汽吞吐和蒸汽驱是中国目前行之有效的稠油开采方式。当高温蒸汽进入地层时,一方面产生了加热原油而使原油黏度降低的热物理变化;另一方面促使原油、地层水、地层矿物之间发生一系列复杂的化学反应,进而产生 CO₂、H₂S 等气体^[1]。

随着辽河小洼油田蒸汽驱规模的不断扩大,含有硫化氢的油井数量不断增加,而且油井硫化氢含量也出现了明显的上升趋势。截至 2010 年 1 月,已检测油井 493 口,含有硫化氢油井 133 口,单井硫化氢含量最高可达到 58.5 × 10⁴ mg/m³。

硫化氢是一种含有剧毒的有害气体,对现场生产工作人员的健康有极大危害性,并且自身具有的化学活性还会对钻具、集输管线等产生极强的腐蚀作用。

因此,有必要对稠油热采中硫化氢的来源及成因机制做进一步详尽的研究^[2]。通常在进行稠油开采的油田中,采用蒸汽吞吐开采方式的油井随着注入蒸汽量的增加,井底温度约为 250~300℃^[3];采用蒸汽驱开采方式的油井从注汽开始,一般半年见效,井底温度约为 220℃^[2]。受油藏地质环境条件影响,硫化氢生成机理主要为原油水热裂解和硫酸盐热化学还原 2 种热化学成因^[4,5],但国内相关研究尚未对稠油热采过程中的这 2 种硫化氢成因及相关性给出明确有效的模拟实验证明以及相关理论分析。因此笔者针对稠油热采中硫化氢的生成机理(水热裂解和硫酸盐热化学还原)进行了深入的热模拟实验,以研究和分析硫化氢的成因。

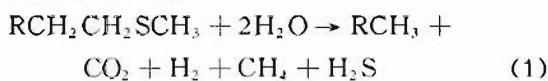
基金项目: 国家重大科技专项(2011ZX05017-004-HZ05)和山东省自然科学基金项目(ZR2010EL021)资助。

第一作者及通信作者: 林日亿,男,1973 年 4 月生,1996 年获石油大学(华东)热能工程专业学士学位,2007 年获中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士学位,现为中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院副教授、硕士生导师,主要从事热力采油和热能利用方面的教学和科研工作。Email:linry@upc.edu.cn

1 硫化氢热化学机理

1.1 稠油的水热裂解

稠油在水存在的条件下加热时发生的全部化学变化称为水热裂解反应。水热裂解反应的重要步骤是稠油中有机硫化合物 S—C 键的水解。硫化物中 S—C 键的断裂会使高分子量物质的分子量减少,沥青质含量降低,这样就会导致稠油黏度降低,同时也会形成硫化氢^[6,7]。原油中硫的存在形式有元素硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等,而能够分解形成硫化氢的主要是硫醇和硫醚。硫醇(R—SH)一般集中在较轻的组分中,对热不稳定。含硫有机化合物水热裂解产生硫化氢的总反应式为:



稠油水热裂解反应不是简单的基元反应,其中还涉及酸聚合、低温氧化和水汽转换等反应,其机理如图1所示^[8,9]。

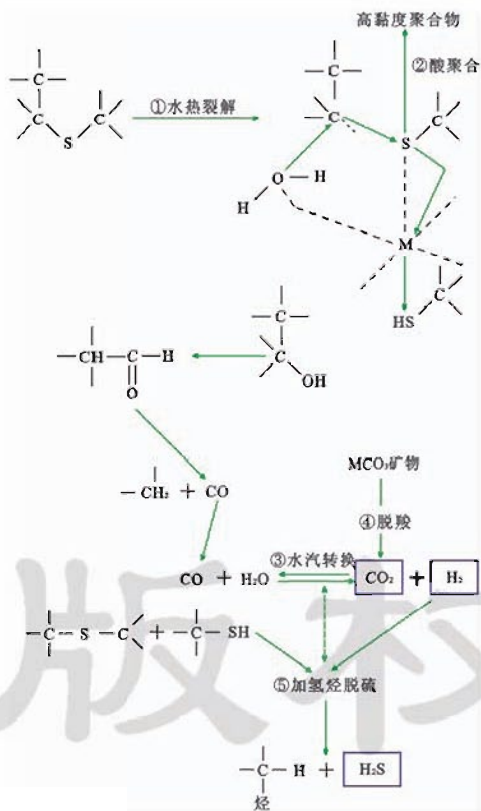


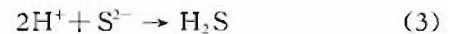
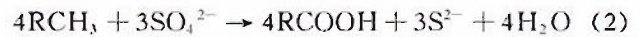
图1 水热裂解机理

Fig. 1 Aquathermolysis mechanism

由式(1)和图1可以看出,当稠油水热裂解开始时,C—S键首先在金属离子催化作用下开始裂解,再经酸聚合、水汽转换、加氢裂解和加氢脱硫等反应,最终生成硫化氢,并且常伴有氢气和二氧化碳的生成。

1.2 硫酸盐热化学还原

硫酸盐热化学还原(TSR)是高温高压条件下硫酸根离子与烃类之间发生的氧化还原反应,在这个过程中,烃类被氧化成二氧化碳等物质,硫酸根离子被还原成硫化氢等,反应方程式为:



Iamoureux等通过实验证明,热采过程中即使在浅的储层中,如果稠油的重度API < 20、水或矿物基质中含有硫酸盐,便会由于注入的热热水或热蒸汽造成的高温条件(150℃ < T < 300℃)而发生TSR,产生硫化氢^[10-13]。

2 硫源分析实验

2.1 原油含硫量测定

由于辽河小洼油田已开发多年,现已经不能取得注38区块东营组三段(简称东三段)和沙河街组三段(简称沙三段)在开发之前的原油样品,因此仅能使用蒸汽未驱扫的原始岩心利用索氏抽提器洗油,对洗出原油的含硫量进行测试,作为开发前的原油,进行含硫量对比分析。但由于岩心取样有限,且岩心取样井跟采出液取样井不是同一口井,因而可比较性不充分,故只对蒸汽驱或蒸汽吞吐后采出液中脱水原油进行元素分析。注38区块各油井中原油元素含量测定结果见表1。

表1 原油元素检测及含硫量检测结果

Table 1 Crude oil element detection and sulfur content detection results

| 井号 | 开采方式 | 层位 | 元素含量/% | | | 含硫质量分数/% |
|-------|------|-----|--------|-------|-------|----------|
| | | | N | H | C | |
| 1712C | 蒸汽驱 | 东三段 | 0.63 | 11.17 | 85.71 | 0.77 |
| 1713C | 蒸汽驱 | 东三段 | 0.63 | 10.84 | 82.52 | 0.61 |
| 1914 | 蒸汽驱 | 东三段 | 0.64 | 10.99 | 84.47 | 0.45 |
| 33G41 | 蒸汽吞吐 | 东三段 | 0.63 | 11.07 | 85.53 | 0.52 |
| 38432 | 蒸汽驱 | 沙三段 | 0.60 | 11.04 | 84.78 | 0.44 |

由表1可知,注38区块原油整体上有较高含硫量,在辽河油田范围内属于偏高水平,含硫量大多数在0.4%~0.8%。而且表1中是目前生产井的数据,开发前地层中的含硫量应该更高。

2.2 岩心含硫量测定

从注38区块东三段及沙三段蒸汽未驱扫的岩心元素X射线荧光光谱分析结果可以看出(表2),注38区块东三段和沙三段油层普遍含有硫元素,岩心中的硫元素在地层环境下产生SO₂。在蒸汽驱或蒸汽吞吐过程中,地层温度较高,SO₂溶于水,并跟水反应生成硫

酸,电离出硫酸根离子,同时经元素分析,S元素含量介于0.055%~1.564%,因此这在理论上为热采中硫酸

盐热化学还原反应提供了硫化氢的硫来源,同时还存在不少金属氧化物,亦可能催化水热裂解反应^[14]。

表2 储层砂岩化学分析及硫元素检测结果

Table 2 Reservoir sandstone chemical analysis and sulfur element detection results

| 井号 | 深度/m | 油组 | 各成分质量分数/% | | | | | | | | | | | S元素质量分数/% | 洗油效率/% |
|-----------|---------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|--------|
| | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | | |
| 注38-J1 | 1322.5~1328.0 | 沙三段 | 67.403 | 13.483 | 1.654 | 0.454 | 0.432 | 3.366 | 3.940 | 0.010 | 0.274 | 0.019 | 1.482 | 0.594 | 92.9 |
| 注38-J1 | 1279.0~1283.2 | 东三段 | 63.584 | 16.609 | 2.358 | 1.268 | 0.807 | 2.250 | 2.919 | 0.032 | 0.505 | 0.113 | 0.139 | 0.055 | 90.9 |
| 注38-34-27 | 1358.5~1363.5 | 沙三段 | 58.588 | 15.752 | 2.638 | 1.018 | 0.487 | 3.318 | 3.580 | 0.019 | 0.471 | 0.114 | 3.906 | 1.564 | 90.2 |

由表2可以看出,由于储层砂岩岩心中含有MgO,在地层环境下,MgO溶于酸性溶液(如硫酸)形成MgSO₄,可以诱导TSR发生^[14]。同时如果岩心中的化合物溶于地层酸性溶液电离出金属离子或地层水中本就含有金属离子(如Fe²⁺、Al³⁺和Mn²⁺)也能对稠油水热裂解反应起到催化作用^[13]。

2.3 冷凝水和产出水含硫量测定

注38区块稠油开发过程中涉及到地层水、注入蒸汽等的样品采集,因此对水中的常量离子组成及微量离子也进行了分析。注汽站锅炉冷凝水常量离子检测结果仅检测到Na⁺离子为1539 mg/L,K⁺离子为2.4 mg/L,Cl⁻离子为448 mg/L,其他离子未检测到。由于水中并没有硫酸根离子,而且辽河小洼油田已开发多年,已经不能取到注蒸汽开采前的地层水。故只能取注38区块生产井产出水,具体离子组成见表3。

表3 油井产出液分离水的离子组成检测结果

Table 3 Ion composition detection results of separation water in well production fluid

| 井号 | 离子浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | | |
|-------|----------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Cl ⁻ | Ba ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| 1712C | 1145 | 13.5 | 49.8 | 1.8 | <5 | 171.2 | <5 | <10 |
| 1713C | 935 | 8.1 | 34.8 | | <5 | 202.0 | <5 | <10 |
| 1914 | 1326 | 9.1 | 13.2 | 10.5 | <5 | 65.1 | <5 | <10 |
| 38432 | 971 | 5.2 | 41.7 | 21.2 | <5 | 128.0 | <5 | <10 |

从冷凝水及产出水的荧光光谱分析测得的离子组成可见,注38区块的注入蒸汽及采出液中硫酸根离子浓度含量都不高(<10 mg/L),由于仪器精度问题,分不清冷凝水和产出水的硫酸根离子浓度差异。由于开发中注入的湿蒸汽硫酸根离子浓度应低于产出水中硫酸根浓度,注入低矿化度的蒸汽对地层水就存在一定的稀释作用,使得地层水中硫酸根离子浓度大大降低。另外,根据注汽站锅炉冷凝水和油井产出液分离水的检测结果可见(表3),其均含有不同程度的钠离子和氯离子,可以根据相关文献数据推断水中的盐度也是促进TSR发生的一个重要因素^[14]。

2.4 硫同位素测定

硫共有4种稳定同位素,其丰度分别为³²S占

95.1%、³³S占0.74%、³⁴S占4.2%、³⁶S占0.016%。由于³³S和³⁶S在自然界中的含量较低,其变化不容易测定,因此一般只研究³⁴S/³²S的比值,并常用其值与标准样品相比的千分偏差值 $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT},\text{‰})$ 来表示^[15]。油气藏中的硫化氢可以有多种来源,不论何种成因,在有机-无机相互作用、热分解作用等不同方式的化学过程中,一定会发生硫同位素的动力学分馏,从而产生硫同位素组成上的差异。因此,对于硫化氢而言,硫同位素是研究其硫源的最有效手段。通常情况下,温度越低时,分馏系数越大。高温时分馏系数趋于一致^[16],特别是TSR成因的硫化氢,硫的同位素一般不会大于22%。由此可以得出:岩心相对于H₂S更富集³⁴S;高温形成的H₂S比低温形成的H₂S更富集³⁴S。在TSR过程中,键能决定了³²S先逸出,因此TSR形成的各类硫化物的硫同位素要轻于硫源的同位素^[17]。据此测定不同物质硫同位素的组成:

(1) 水中硫同位素

对采集到的注汽站锅炉冷凝水和采出液分离水的硫同位素进行测定,因水中硫酸根离子含量太低,未测得同位素结果。

(2) 原油中硫同位素

对注38区块不同开发井产出稠油中的硫元素进行了同位素组成测定。其结果显示,原油的硫同位素较轻, $\delta^{34}\text{S}$ 值介于20.7‰~25.3‰,平均23.0‰。具体同位素分析如表4所示。

表4 井口产出油硫同位素检测结果

Table 4 Detection results of sulfur isotope in well production oil

| 井号 | 产出原油 $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})/\text{‰}$ | 取样日期 |
|-------|---|-----------|
| 1514 | 23.2 | 2012-7-24 |
| 1715C | 22.8 | 2012-7-24 |
| 33G41 | 20.7 | 2012-7-24 |
| 38432 | 25.3 | 2012-7-24 |

(3) 洗油岩心中硫同位素

对注38区块不同油组蒸汽未驱扫洗油岩心进行同位素测定。储层砂岩中的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于20.2‰~40.2‰。具体同位素分析如表5所示。

表5 洗油岩心硫同位素检测结果

Table 5 Detection results of sulfur isotope for sweep oil core

| 井号 | 深度/m | 油组 | $\delta^{34}\text{S}$ (CDT)/‰ | 取样日期 |
|------------|-----------------|-----|----------------------------------|-----------|
| 注 38-34-27 | 1 358.5~1 363.5 | 沙三段 | 25.3 | 2012-7-28 |
| 注 38-J1 | 1 322.5~1 328.0 | 沙三段 | 20.2 | 2012-7-28 |
| 注 38-J1 | 1 279.0~1 283.2 | 东三段 | 40.2 | 2012-7-28 |

(4) 硫化氢硫同位素

利用饱和醋酸锌溶液对注 38 区块套管气中的硫化氢进行吸收、固定,然后对样品进行提纯、转化、前处理后,测试硫化氢的硫同位素。经测定小洼油田区域井口套管气中硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 13.3‰~26.8‰,分布较宽,这从一个侧面反映了研究区域硫化氢成因的复杂性。具体同位素分析结果见表 6。

表6 硫化氢硫同位素检测结果

Table 6 Detection results of hydrogen sulfide sulfur isotope

| 井号 | 套管气 $\delta^{34}\text{S}$ (CDT)/‰ | 取样日期 |
|--------|-----------------------------------|-----------|
| 1911 | 24.1 | 2012-7-24 |
| 33G41 | 22.3 | 2012-7-24 |
| 38-432 | 26.8 | 2012-7-24 |
| 1715C | 13.3 | 2012-7-24 |
| 1710C | 16.9 | 2012-7-24 |

原油中含硫有机质 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 20.7‰~25.3‰。从表 6 可以看出,1911 井和 33G41 井硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在原油的硫同位素区间有一定分布,说明原油中的硫可能是硫化氢的来源途径之一。从表 6 同样可以看出,33G41 井、1715C 井和 1911 井属于东三段,其硫同位素值在 13.3‰~24.1‰,低于注 38-J1 井东三段岩心的硫同位素,这反映了 TSR 过程中硫在较高温度的分馏特征^[17],说明储层岩心中含硫矿物的热化学还原反应也可能是硫化氢的来源途径之一。

3 热模拟实验

3.1 热模拟实验样品

实验用岩心分别为注 38-J1 井东三段、注 38-J1 井沙三段和注 38-34-27 井沙三段岩心。原油为小洼油田各生产井脱水原油。实验用水为小洼油田注汽站冷凝水。最终硫化氢浓度的检测经冷却至室温 20℃、除湿、在标准大气压下进行,因此检测到硫化氢体积比浓度与实际硫化氢浓度转换系数为 1.414。

3.2 热模拟实验过程及结果

实验仪器采用密闭的耐高温、耐高压不锈钢反应釜,外加恒温控温装置。固体反应物在抽真空前加入到反应釜中,实验用水在抽真空后加入,最后再以氮气作为载气以调节反应釜内部压力,以确保反应在模拟

地层内部高压绝氧的条件下以静态条件进行。

3.2.1 纯原油裂解实验

实验条件可以保证原油的无氧裂解,反应初始加压 1.2 MPa,在温度 300℃下压力约为 2.3 MPa,实验时间为 12 h,实验结果如表 7 所示。

表7 稠油裂解生成硫化氢模拟实验结果

Table 7 Simulation experiment results of heavy oil cracking hydrogen sulfide generated

| 井号 | 剂量/g | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|--------|-------|-----------------------------|---|
| 1712C | 5.393 | 0.0036 | 51 |
| 1713C | 4.975 | 0.0027 | 38 |
| 1914 | 5.620 | 0.0027 | 38 |
| 33G41 | 5.246 | 0.0028 | 40 |
| 38-432 | 5.300 | 0.0023 | 33 |

从表 7 中可以看出,纯原油的裂解反应生成了硫化氢气体,但浓度不高,为 33~51 mg/m³,表明其生成的硫化氢来自于含硫有机物热裂解较少。

3.2.2 原油+水热裂解实验

注汽开采的储层原油在开发过程中难免要与高温水或水蒸汽接触,纯粹的原油单独裂解模拟实验生成硫化氢的规律并不能说明真实生产情况下的硫化氢产出原因。因而进一步设计了原油+10 mL 冷凝水的高温裂解反应实验,反应将氮气填充容器上部空间,压力为 1.2 MPa,反应温度为 300℃,反应时间为 10 h(表 8)。

表8 原油和冷凝水模拟实验结果

Table 8 Simulation experiment results of crude oil and condensate water

| 井号 | 剂量/g | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|--------|------|-----------------------------|---|
| 1712C | 5.32 | 0.0315 | 445 |
| 1713C | 5.43 | 0.0235 | 332 |
| 1914 | 5.70 | 0.0198 | 280 |
| 33G41 | 5.35 | 0.0221 | 313 |
| 38-432 | 5.12 | 0.0189 | 267 |

从表 8 中可以看出,在原油加入冷凝水的情况下,产生的硫化氢浓度比单独的原油裂解反应高 10 倍以上。同时在实验中,会检测到少量的氢气和二氧化碳,这从另一个方面表明稠油的水热裂解是稠油热产生硫化氢的一个重要因素,且其生成量远大于含硫有机物热裂解的生成量。

3.2.3 岩心+水热模拟实验

硫化氢的生成受多种因素的影响,为研究各生成硫化氢反应的主控因素,通过改变反应的单因素,分析具体参数对硫化氢生成速率和浓度的影响。对洗油岩心和未洗油岩心进行相同温度反应下的对比(表 9),

反应岩心量均为 5 g, 冷凝水各加 10 mL, 反应温度为 300℃, 反应时间为 10 h。

表 9 洗油岩心模拟实验结果

Table 9 Simulation experiment results of sweep oil core

| 模拟组合 | 压力/ MPa | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|--------------------------------|------------|-----------------------------|---|
| 注 38-34-27 井沙三段 未洗油岩心 + 冷凝水 | 6.5 | 0.1355 | 1916 |
| 注 38-34-27 井沙三段 洗油岩心 + 冷凝水 | 6.6 | 0.0566 | 800 |

从表 8 和表 9 可以看出, 在同等温度和反应时间的条件下, 采用洗油效率为 90.2% 岩心时, 其与水反应生成硫化氢浓度较原油水热裂解反应生成的硫化氢浓度高出约 1 倍。这是由于岩心洗油效率并不能达到 100%, 洗油岩心中依然存在一定量的残余油, 因此在高温条件下会产生少量的烃类化合物, 为硫酸盐热化学还原提供了反应物。同时, 由于采用含硫量为 1.564% 的注 38-34-27 井岩心, 其含硫量普遍大于原油中的含硫量 (0.44%~0.77%), 因此洗油岩心 + 水模拟实验产生的硫化氢高于原油 + 水模拟实验结果。当采用未洗油岩心时, 其硫化氢浓度出现大幅度的提升。可以看出, 硫化氢的生成与岩心、稠油和水有着密切的关系。这说明原油 + 岩心 + 冷凝水可能共同产生硫化氢。

3.2.4 岩心 + 原油 + 水热模拟实验

由于未洗油岩心和水的模拟实验中产出的硫化氢较多, 因此采用不同种类的注 38-34-27 井沙三段未洗油岩心 + 原油 + 冷凝水进行热模拟实验, 以确保模拟油田正常生产时地层中原始未洗油岩心与大量的稠油和水混合产生复杂反应的过程。通过调节反应釜的温度和实验时间的长短, 以观察不同温度和时间下硫化氢生成的规律 (表 10 和表 11)。实验用水均采用注汽锅炉冷凝水 10 mL, 岩心和原油均为 5 g。

表 10 未洗油岩心 + 1914 井原油 + 水 5h 模拟实验结果

Table 10 Simulation experiment results of no sweep oil core,

Well 1914 crude oil and water at 5 h

| 温度/℃ | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|------|-----------------------------|---|
| 130 | 0 | 0 |
| 150 | 0.0008 | 11 |
| 180 | 0.0009 | 13 |
| 200 | 0.0148 | 209 |
| 220 | 0.0298 | 421 |
| 230 | 0.0375 | 672 |
| 250 | 0.0749 | 1059 |
| 280 | 0.0986 | 1394 |

由表 10 和表 11 可以看出, 在岩心 + 原油 + 冷凝水的化学反应中, 硫化氢的生成量较多于原油单独裂

解和原油或岩心热模拟反应硫化氢的生成量。这表明硫化氢的生成量主要是与岩心、原油和水之间的相互作用反应有关。根据前述文献调研及分析, 原油在高温条件下进行水热裂解反应, 产生了烃类化合物和硫化氢, 同时, 水热裂解产生的烃类化合物与岩心中产生的 SO₃ 溶于水形成的硫酸根离子发生硫酸盐热化学还原反应, 两个反应相互作用共同产生硫化氢。事实上稠油中重烃类化合物更易于和硫酸盐发生 TSR^[17,18]。并且其生成量随温度的增高而增加, 硫化氢的生成量随时间的增加而增长。同时, 硫化氢的生成浓度随温度增高的规律类似于反应级数为 1 级的指数增长规律, 这为硫化氢生成动力学提供了一定的实验基础。

表 11 未洗油岩心 + 1914 井原油 + 水 10h 模拟实验结果

Table 11 Simulation experiment results of no sweep oil core,

Well 1914 crude oil and water at 10 h

| 温度/℃ | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|------|-----------------------------|---|
| 130 | 0 | 0 |
| 150 | 0.0005 | 7 |
| 180 | 0.0035 | 49 |
| 200 | 0.0197 | 279 |
| 220 | 0.0335 | 474 |
| 230 | 0.0606 | 857 |
| 250 | 0.0864 | 1222 |
| 280 | 0.1064 | 1505 |

3.2.5 岩心 + 原油 + 硫酸根离子溶液热模拟实验

现场生产中, 在热采注入前后, 硫酸根离子浓度出现了下降, 因此需要考虑硫酸根离子浓度对硫化氢生成量多少的影响。用纯度为 99% 的无水 Na₂SO₄ 加入去离子水中, 配比成 100 mg/L 的硫酸根离子浓度水溶液。反应中, 取注 38-34-27 井沙三段未洗油岩心和 1914 井原油各 5 g, 硫酸根离子溶液 10 mL, 分别在不同温度下进行热模拟实验 (表 12)。

表 12 未洗油岩心 + 1914 井原油 + 100 mg/L 硫酸根溶液 5h 热模拟实验结果

Table 12 Heat simulation experiment results of no sweep oil core, Well 1914 crude oil and 100 mg/L sulfate

solution at 5 h

| 温度/℃ | H ₂ S 体积 分数/% | H ₂ S 浓度/ (mg·m ⁻³) |
|------|-----------------------------|---|
| 130 | 0 | 0 |
| 150 | 0.0013 | 18 |
| 180 | 0.0015 | 21 |
| 200 | 0.0180 | 255 |
| 220 | 0.0550 | 778 |
| 230 | 0.0720 | 1018 |
| 250 | 0.1027 | 1452 |
| 280 | 0.1299 | 1837 |

由表 12 可以看出,当采用 100 mg/L 硫酸根离子溶液时,在同等温度和时间下,其硫化氢生成量大于表 11 中采用冷凝水的硫化氢生成量。这充分表明了硫化氢的生成同硫酸盐热化学反应密切相关。因为在现场生产中,地层水中含有一定的硫酸根离子,而岩心同样产生有 SO_3 并溶解于水中而电离出一定量的硫酸根离子,因此能为硫酸盐热化学还原提供硫源。

3.2.6 二氧化碳为载体模拟实验

为了探究不同载气环境下对硫化氢生成量的影响,取反应物为 1914 井原油 5 g,冷凝水 10 mL,注 38-34-27 井沙三段未洗油岩心 5 g,在反应容器中充入二氧化碳,载气压力为 1.2 MPa(表 13)。

表 13 未洗油岩心+1914 井原油+冷凝水以二氧化碳为载体的 10 h 模拟实验结果

Table 13 Simulation experiment results of no sweep oil core, Well 1914 crude oil and condensate water at 10 h using carbon dioxide as carrier

| 温度/°C | H ₂ S 体积分数/% | H ₂ S 浓度/(mg·m ⁻³) |
|-------|-------------------------|---|
| 130 | 0 | 0 |
| 150 | 0.001 1 | 16 |
| 180 | 0.002 3 | 33 |
| 200 | 0.014 6 | 206 |
| 220 | 0.050 5 | 714 |
| 230 | 0.081 6 | 1 154 |
| 250 | 0.120 7 | 1 707 |
| 280 | 0.155 4 | 2 198 |

从表 11 和表 13 可以看出,以二氧化碳为载体的硫化氢生成量较多于以氮气为载气的硫化氢生成量。这主要因为 CO_2 在高压下会大量溶于水中,导致反应前溶液呈现出弱酸性,进而刺激硫化氢的生成^[19,20]。

综上所述,通过不同的热模拟实验,其硫化氢成因主要来自于原油的水热裂解反应以及硫酸盐热化学还原反应。在酸性条件下,水热裂解首先产生了烃类化合物和硫化氢,其产生的烃类化合物又与岩心中产生的 SO_3 溶于水形成的硫酸根离子发生硫酸盐热化学还原反应,两个反应相互作用共同产生硫化氢,部分地层金属盐催化了硫酸盐热化学还原反应,并且随着温度升高、时间增长,其生成硫化氢的浓度不断增加。

4 结 论

(1) 通过硫源分析实验中含硫量的测定确定了辽河小洼油田注 38 区块硫化氢中的硫主要来源于稠油和岩心。

(2) 在硫同位素分馏过程中,形成硫化物(H_2S)的 $\delta^{34}\text{S}$ 反映了硫酸盐热化学还原过程中硫在较高温

度下的分馏特征。

(3) 通过不同温度和时间下的热模拟实验,硫化氢的生成量随着温度的升高而增加,随着时间的增长而增加,其生成规律为硫化氢生成动力学提供了一定的实验基础。

(4) 通过不同热模拟实验证明硫化氢的生成机制主要是由于原油首先在高温高压酸性条件下的水热裂解,产生了烃类化合物和硫化氢,其产生的烃类化合物又与岩心中产生的 SO_3 溶于水形成的硫酸根离子发生硫酸盐热化学还原反应,同时部分地层金属盐催化了硫酸盐热化学还原反应,最终两个反应相互作用导致了硫化氢的生成。

参 考 文 献

- [1] Ibatullin T, Yang Tao, Petersen E B, et al. Simulation of hydrogen sulfide and carbon dioxide production during thermal recovery of bitumen[R]. SPE 147934, 2011.
- [2] 张静岩,朱光有,田建波,等.注蒸汽开采稠油过程中 H_2S 的形成[J].天然气地球科学,2007,18(6):798-802.
Zhang Jingyan, Zhu Guangyou, Tian Jianbo, et al. Formation of H_2S during thermal recovery for viscous oil by steam[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(6): 798-802.
- [3] 刘喜林.难动用储量开发稠油开采技术[M].北京:石油工业出版社,2005:151-162.
Liu Xilin. Exploitation technologies difficult-to-production reserves[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2005: 151-162.
- [4] Zhu Guangyou, Zheng Shuichang, Huang Haoping, et al. Induced H_2S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 71(1): 30-36.
- [5] Hoffmann G G, Steinfatt I, Strohschein A. Thermal recovery processes and hydrogen sulfide formation[R]. SPE 29016, 1995.
- [6] 刘永建,钟立国,蒋生健,等.水热裂解开采稠油技术研究的进展[J].燃料化学学报,2004,32(1):117-121.
Liu Yongjian, Zhong Liguo, Jiang Shengjian, et al. Research progress of recovering heavy oil by aquathermolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1): 117-121.
- [7] Kapadia P R, Wang J Y J, Kallos M, et al. Reactive thermal reservoir simulation: hydrogen sulphide production in SAGD[R]. SPE 149448, 2011.
- [8] Hynes J B. Aquathermolysis: a synopsis work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated stimulation[R]. Synopsis Report No. 50, 1986.
- [9] Clark P D, Clarke R A, Hynes J B, et al. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition[J]. AOSTRA Journal of Research, 1990, 6(1): 29-39.
- [10] 代金友,陈安定,何顺利.模拟硫化氢生成的热化学还原反应实验研究[J].石油实验地质,2008,30(2):200-202.
Dai Jinyou, Chen Anding, He Shunli. Experimental study of ther-

mochemical sulfate reduction on the sulfured hydrogen[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(2): 200-202.

[11] 岳长涛,李术元,丁康乐,等. 硫酸盐热化学还原反应体系实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2004, 4(1): 44-45.
Yue Changtao, Li Shuyuan, Ding Kangle, et al. Study of Thermochemical sulfate reduction using simulation experiments[J]. *Science Technology and Engineering*, 2004, 4(1): 44-45.

[12] Krouse H R, Vial C, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs[J]. *Nature*, 1988, 333(6172): 415-419.

[13] 范洪富,刘永建,赵晓非,等. 金属盐对辽河稠油水热裂解反应影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(5): 430-433.
Fan Hongfu, Liu Yongjian, Zhao Xiaofei, et al. Studies on effect of metal ions on aquathermolysis reaction of Liaohe heavy oils under steam treatment[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(5): 430-433.

[14] 张水昌,帅燕华,朱光有. TSR 促进原油裂解成气:模拟实验证据[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 2008, 38(3): 307-311.
Zhang Shuichang, Shuai Yanhua, Zhu Guangyou. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: evidence from simulation experiments[J]. *Science in China Series D: Earth Science*, 2008, 51(3): 451-455.

[15] 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 2000:128-240.
Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. *Stable isotope geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2000: 128-240.

[16] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984:72-168.
Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. *Element geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1984: 72-168.

[17] 朱光有,张水昌,梁英波,等. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. *中国科学 D 辑:地球科学*, 2005, 35(11): 1037-1046.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Natural gas with high content of H₂S TSR isotopic evidence[J]. *Science in China Series D: Earth Science*, 2005, 35(11): 1037-1046.

[18] Kowalewski I, Schaeffer P, Adam P, et al. Formation of H₂S and sulfur-rich bitumen from a reservoir heavy oil in the presence of elemental sulfur[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 951-958.

[19] Katritzky A R, Allin S M. Aquathermolysis: reactions of organic compounds with superheated water[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1996, 29(8): 399-406.

[20] Weissman J G, Kessler R V, Sawiki R A. Down-hole catalytic upgrading of heavy crude oil[J]. *Energy Fuels*, 1996, 10(4): 883-889.

(收稿日期 2014-05-02 改回日期 2014-08-16 编辑 王培玺)

《石油学报》2015 年第 1 期部分文章预告

| | |
|---|------|
| 页岩滞留液态烃的定量评价 | 朱日房等 |
| 渤海湾盆地东濮凹陷古近系沙河街组盐岩成因——来自沉积学和地球化学的证据 | 高红灿等 |
| 下刚果盆地北部中新统深水浊积岩储层及其含油性地震预测 | 解吉高等 |
| 致密气储层可压裂性测井评价方法 | 孙建孟等 |
| 抗高温钻井液增黏剂的研制及应用 | 邱正松等 |

版权所有