

稠油热采井下脱硫实验研究

彭 晗 赵晓非 刘永建

(石油工程学院东北石油大学, 大庆 163318)

摘 要 在 SAGD 开采稠油发生水热分解反应产生并排放 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 。找到一种收集 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 并将其转化成无害物质的方法显得尤为重要。研究不同的金属氧化物、氢氧化物粒子对气体硫化氢吸收的能力。研究结果表明 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的吸收比例和能力随着碱性金属氢氧化物浓度增加而增加。另一方面, 尽管搅拌可以提高吸收效果, 但对吸收能力没有显著的影响。此外, 井下制备 FeOOH 胶体粒子比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子能更有效地与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 反应。由于当温度增加时 FeOOH 的结构发生变化, FeOOH 对导致 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 吸收效果降低。于是, 在 SAGD 条件下井下制备的 ZnO 胶体粒子可以在高温下更有效的去除 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 。

关键词 硫化氢 吸收 稠油 金属氧化物

中图法分类号 TE868; **文献标志码** B

随着世界传统原油的不断消耗, 世界开始对稠油和沥青进行开采的需求达到前所未有的水平。因高黏稠油的流动性非常之低^[1-4]。两项热力开采技术已经应用于稠油降黏上, 火烧油层和蒸汽辅助重力开采(SAGD)。SAGD 是稠油开采中最常见和有效的方式^[5,6]。在 SAGD 中蒸汽做为热载体来提高温度从而降低稠油的黏度增加产出率^[5,6]。在降黏的过程中, 蒸汽和稠油发生水热裂解反应^[2-8], 产生硫化氢和二氧化碳还有其他的少量气态污染物^[3-9]。水热裂解是稠油中的组成部分在高温高压下发生化学反应, 并打破了稠油中的 C—S 键^[2]产生 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 。 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 是一种高毒性, 有刺激性气味的气体, 它会影响地下水并释放出大气构成酸雨, 可以导致管道腐蚀, 减少植物的寿命^[10]。综上所述, 在开采过程中处理 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 将它转化成为无毒的产物是非常必要的。

在早期的研究中, FeOOH 胶体粒子依靠微型乳剂在连续油相中能够有效地将 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 转化为 FeS 和 $\text{S}^{[1]}$ 。研究还表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子与 FeCl_3 溶液可分散在相同的微型乳剂中但在气泡存在期间不能对 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的吸收^[1]。本文研究部分为热采井

下高温高压状态制备的 FeOOH 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等金属胶体粒子对开采油藏中产生 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的吸收并研究在该状态下金属氧化物: 包括氧化镁、氧化钙、氧化锌对气态硫化氢的吸收情况^[10]。

1 实验

1.1 材料

稠油的样本稠油油样取自辽河油田欢喜岭采油厂欢-127 区块, 含硫质量分数为 0.46%。

制备反应胶体金属氧化物、氢氧化物粒子, 包含三氯化铁四水合硝酸钙、六水合氯化镁、氯化锌以及反应中做为沉淀剂氢氧化钠。

1.2 实验的计划和组织

仪器: 电磁搅拌高压反应釜(300 mL), 管式炉、XMT—181 型数显温度调节仪、HHS 电热恒温油浴、FAI604S 型电子天平等。装置示意如图 1。

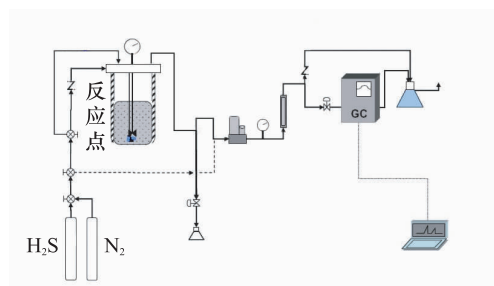


图 1 实验装备示意图

2011 年 6 月 13 日收到

第一作者简介: 彭 晗(1982—), 女, 东北石油大学油气田开发工程专业硕士研究生, 研究方向: 提高采收率技术。

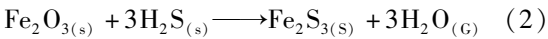
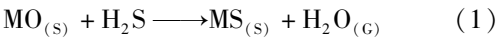
图 1 中一个装备一个精确计量压力的装置 100 mL 高压反应器连着可控温度加热器,内部装置可控速度的搅拌器,用以将气态硫化氢气泡作为原料流通入稠油样本中。反应器可以承受 13.8×10^3 kPa 压力和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通入蒸汽包含 200×10^{-6} (ppm) 硫化氢和 $1\,000 \times 10^{-6}$ (ppm) 氮气,使其在反应器中平衡。蒸汽的流速由流量控制器在出口处控制。一个三通阀安装在含 200×10^{-6} (ppm) 硫化氢汽缸和另一个含着纯氮气,最后一个单项止回阀放置在气体管线上防止气体回流。反应步骤:将 100×10^{-6} (mg) 稠油、 20×10^{-6} (mL) 水和足量参加反应金属氧化物、氢氧化物粒子等装入反应釜内并密封,在预定温度下搅拌反应一段时间,通入 H_2S (g) 并在反应结束后降温。

$$f=\frac{C_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})\text{输出}}}{C_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})\text{输入}}}$$

2 结果与讨论

2.1 吸收原理

气态硫化氢的吸收经过两个阶段,第一阶段硫化氢气体在稠油乳剂、微型乳剂中扩散到达胶体金属氧化物和金属氢氧化物离子的表面氢。第二阶段,气态硫化氢吸收反应发生在固体表面,它与大部分的金属氧化物、氢氧化物很容易的反应并产生金属硫化物、固态硫和水的反应(3)。



2.2 碱性氧化铁胶体浓度的影响

实验条件: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.38×10^3 kPa, $40\text{ cm}^3/\text{s}$ 并在 300 r/min 时搅拌。在图 2 中不同的曲线表明气态硫化氢在碱式氧化铁的帮助下能够有效的去除且越高浓度的碱式氧化铁气态硫化氢的吸收能力越强。

2.3 混合的效应

为了评价胶体粒子在稠油油藏中单独的分散能力,将其未混合任何物质是进行反应。明确了解搅拌稠油开发开采过程中重要性。图 3 比较了气态硫化氢 2.5 mmol 碱性氧化铁胶体粒子在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.38 \times$

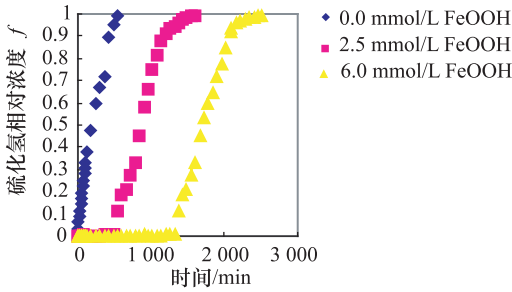


图 2 不同浓度 FeOOH 胶体粒子对硫化氢吸收

10^3 kPa, $40\text{ cm}^3/\text{s}$ 搅拌与未搅拌的吸收曲线。空白样中没有碱性氧化物粒子将其作为对比基线。如图 3 所示,混合和不混合的两个情况下,气态硫化氢绝大多数都能被吸收但是在搅拌的样品中里更快的反应。

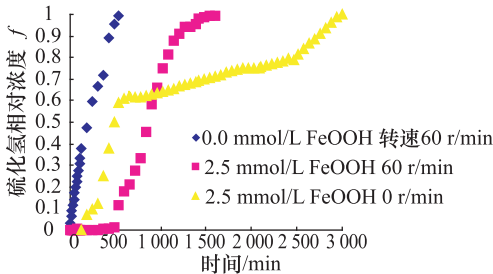


图 3 不同搅拌速度下硫化氢的吸收

2.4 与作为吸附剂的 α -三氧化二铁的吸附比较

α -三氧化二铁作为很熟知的好的气态硫化氢的吸收剂^[10]。图 4 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.38×10^3 kPa, $40\text{ cm}^3/\text{s}$ 进气速度和 600 r/min 搅拌速度下三个样本对硫化氢吸收情况。为了保证两个样本中的金属浓度相同 α -三氧化二铁离子浓度为 1.25 mmol 。如图 4 所示,气态硫化氢被 α -三氧化二铁的吸附式可忽略的。在硫化氢气体的滞留时间内 α -三氧化二铁的吸附是非常缓慢的。

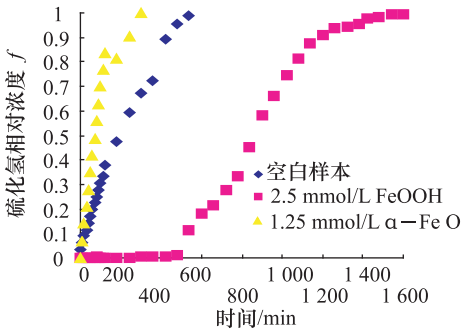


图 4 不同类型 Fe 粒子对硫化氢的吸收

2.5 温度的效应

由于稠油的开发和开采发生在一个高温的环境中,研究温度对井下准备胶体碱式氧化铁粒子的稳定性和反应性的影响就更为重要。大多数发表的实验室研究关于在高温($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[10]时井上制备粒子去除气态硫化氢,基本上没有研究低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时移除气态硫化氢^[10]。在实验中,稠油在 $1.38\times 10^3\text{ kPa}$, $40\text{ cm}^3/\text{s}$ 进气速度和 600 r/min 搅拌速度下混合时从温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图5表明样本在开始时间时就开始有了区别,并随着温度的增加迅速增加。说明在更高的温度下粒子的吸收率和吸收能力更低。这是由于 FeOOH 随着温度的升高可以转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$,其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对吸收没有实际效应。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上最具有热力学稳定性。

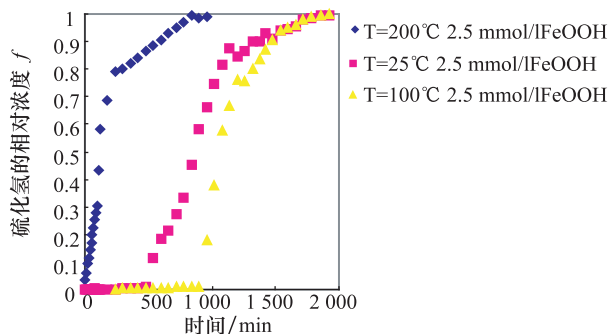


图5 不同温度下硫化氢的吸收

2.6 其他的金属氧化物吸收剂

自从碱性氧化铁在高温时去除气态硫化氢失败后,钙、镁、锌的氧化物、氢氧化物胶体粒子就相同的制备过程来检验对气态硫化氢的去除。不同金属氧化物的浓度均为 2.5 mmol , $1.38\times 10^3\text{ kPa}$, $40\text{ cm}^3/\text{s}$ 进气速度和 600 r/min 搅拌速度下。

图6证明了气态硫化氢的吸收按照下列顺序氧化锌>氧化钙>氧化镁>三氧化二铁。

3 结论

实验证明了稠油热采井下制备的金属氧化物、氢氧化物胶体粒子在油藏中吸收气态硫化氢的能力。碱式氧化铁胶体粒子比 α -三氧化二铁粒子更

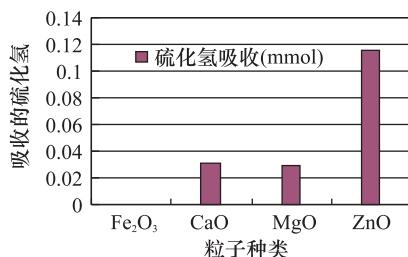


图6 硫化氢吸收 (mmol)

好的分散在稠油中从而更有效的去除气态硫化氢。

随着温度的增加,金属氧化物、氢氧化物的结构发生了改变,随之吸收能力也发生了变化。碱式氧化铁的胶体粒子的吸收能力与温度成反比例。井下制备氧化锌胶体粒子在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时比其他金属粒子更有效的去除气态硫化氢,是SAGD开采中井下除气态硫化氢的首选。

参 考 文 献

- 1 赵晓非. 超稠油水热裂解反应催化剂及其载体的研制. 大庆:大庆石油学院, 2005
- 2 范洪富, 刘永建, 赵晓非. 稠油在水蒸汽作用下组成变化研究. 燃料化学学报, 2001;29(3):269—272
- 3 张志东, 刘永建, 张 弦, 等. 稠油就地催化氧化脱硫研究. 科学技术与工程, 2010;10(25):6343—6346
- 4 Husein M M, Patruyo L, Pereira-Almao P, *et al.* Scavenging $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ from oil phases by means of ultradispersed sorbents. J Colloid Interface Sci, 2010;342:253—260
- 5 Butler R M. Thermal recovery of oil and bitumen. Prentice-Hall, Englewood, 1991;285—359
- 6 Saskoil S S, Butler R M. The production of conventional heavy oil reservoirs with bottom water using steam-assisted gravity drainage. J Can Pet Technol 1990; (29):78—86
- 7 王武昌, 李玉星, 潘鑫鑫, 等. 稠油及超稠油脱硫化氢技术研究. 科学技术与工程, 2010;10(4):886—889
- 8 Clark P D, Hyne J B. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation. AOSTRA J Res 1990;6:29—39
- 9 Clark P D, Hyne J B. Steam-oil chemical reactions: mechanisms for the aqua-thermolysis of heavy oils. AOSTRA Journal Research 1984; (1):15—25
- 10 Stirling D. The sulfur problem: cleaning up industrial feedstock. The Royal Society of Chemistry, 2000

Experimental Research on Removal Sulfur in-situ from Heavy Oil

PENG Han, ZHAO Xiao-fei, LIU Yong-jian

(Production Engineering Institute, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, P. R. China)

[Abstract] Aqua-thermolysis reactions take place during steam assisted gravity drainage for heavy oil recovery, whereupon gaseous hydrogen sulfide, $H_2S(g)$ is produced. The method of capturing $H_2S(g)$ and convert it into a safe species is seemed necessary for sustaining in-situ recovery and upgrading. In this reasearch the $H_2S(g)$ sorption ability of these particles as well as other metal oxide/hydroxide particles is evaluated. Furthermore, the effect of mixing and temperature on $H_2S(g)$ absorption was investigated. Results showed that the rate and capacity of $H_2S(g)$ sorption increased as the concentration of FeOOH increased. Mixing, on the other hand, had magnificent effect on the sorption capacity, however it improve the sorption kinetics. In addition, in-situ prepared colloidal particles showed better reactivity towards $H_2S(g)$ than commercial $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles. Temperature had an adverse effect on the $H_2S(g)$ sorption capacity of FeOOH. This was attributed to a change in chemical structure of FeOOH as the temperature increased. Nevertheless, in-situ prepared ZnO colloidal particles completely removed $H_2S(g)$ even at high temperatures.

[Key words] hydrogen sulfide absorption heavy oil metallic oxide

(上接第 6284 页)

Study of Sedimentary Facies of Gao III Reservoir Group from Jiangqiao to Pingyang Earra

YI Xiao-dong¹, XUE Hai-tao¹, HE Xin², LU Shuang-fang¹, ZHANG Lei¹

(College of Geoscience of Northeast Petroleum University¹, Daqing 163318, P. R. China;

The 4th Oil Recovery factory of Daqing Oilfield Limited Company², Daqing 163511, P. R. China)

[Abstract] To recognize clearly how is distributed regular of sand body of Gaotaizi reservoir in the West slope, and guide exploitation of reservoir, the study is that according to results of analysis of lots of core samples and logging data, and combine with logging facies, to study sedimentary facies of Gao III reservoir group in Jiangqiao area, Alaxin area and Pingyang area (from Jiangqiao area to Pingyang area) of the west slope of Songliao Basin. Features and condition of growth of sedimentary facies of Gao III reservoir group from Jiangqiao area to Pingyang area have been found out, recognizing that there are two subphases included delta front and shore-shallow lacustrine and eight sedimentary facies. shore-shallow lacustrine sand dam microfacies, shore-shallow lacustrine mixing beach microfacies, shore-shallow lacustrine mud, subaqueous distributary channel microfacies, river mouth bar microfacies, distal bar microfacies, delta front sheet sand microfacies, subaqueous interdistributary channel microfacies. Further Jiangqiao area to Pingyang area are controlled by qiqihaer soure and west yingtai source, sand body of delta front is relatively development; there isn't source supplied in Alaxin area, shore-shallow lacustrine relatively developed, thickness of sand body is rather thinner. Developing sand uplift piching traps and sand lens traps.

[Key words] Gao III reservoir group sedimentary facies songliao basin west slope