

# 钻井液有毒硫化物分析及处理方法研究

奚宏军

(中国石油大庆钻探工程公司钻井生产技术服务一公司,大庆 163358)

**摘要** 油田钻井过程中往往随着地层特性产生硫化氢等有毒气体,浸入钻井液后形成有毒硫化物,容易对钻具和人身造成重大影响。通过分析钻井液中有毒硫化物的物质成分、特性及其对钻井工作的危害和影响,指出有效的钻井液硫化氢处理方法。在对钻井液选择、钻井液 pH 值调节、添加 H<sub>2</sub>S 处理剂等三种方法的对比分析基础上,针对这些方法除硫的优缺点,结合钻井液氧化除硫方法,提出基于金属盐的钻井液氧化除硫方法。通过实验表明,金属离子可以促进钻井液氧化除硫效率的提升;同时高阶氧化性金属盐具有很高的除硫效率,可以作为钻井液中处理硫化氢的有效添加物使用。研究结果对于油田用钻井液中有毒硫化物的处理具有一定的实际意义。

**关键词** 油田 钻井液 硫化氢 清硫剂 除硫方法

**中图法分类号** TE254.2; **文献标志码** B

随着社会的快速发展和能源需求的加大,油田天然气等挖掘开采力度越来越大;但是在开采获取能源的同时也会出现各种问题。油田钻井过程中遇到有毒物质影响钻井工作是主要问题之一。使用水基或泥浆钻井,尤其对灰岩、白云岩等裂隙性油气藏的钻井中时常遇到含硫化氢地层,从而导致钻井液中融入硫化氢(H<sub>2</sub>S)而被污染<sup>[1]</sup>。有时还会遇到或产生硫磺酸盐、硫化碱盐等物质,致使污染的钻井液直接腐蚀损伤钻具和套管等设备,还会对人员安全造成影响,钻井液的硫化污染对钻井工作来说是灾难性影响<sup>[2]</sup>。

为解决钻井液中出现有毒硫化物而对钻井设备及人员造成伤害,影响钻井工作的问题,采取各种有效措施对钻井液硫化物进行处理十分重要。要顺利安全地钻探硫化氢岩层,就要对 H<sub>2</sub>S 等进行处理。一是需要良好的钻井技术,二是在钻井液中加入化学剂清除硫化氢污染<sup>[3]</sup>。目前钻井液有毒硫化物的处理一般采用钻井设备优化设计和钻井液正确调配的方式,不仅是钻井液能够控制岩层压

力、保持钻头稳定性,还能够控制污染防止腐蚀和中毒<sup>[4]</sup>。对于解决 H<sub>2</sub>S 等物质的影响,各种钻井技术、钻井液处理剂、除硫剂的研究已取得较大进展,但尚未形成有效的方法对所有油田钻井液有毒硫化物进行高效处理。

因此,对钻井过程中钻井液出现的硫化物质及其影响进行分析,针对其造成的危害对其处理方法进行研究,总结得出有效的除硫方法保证水基或油钻井液的正常使用,同时消除 H<sub>2</sub>S 等物质对钻井人员及工作伤害具有十分重要的意义。

## 1 有毒硫化物的分析

### 1.1 有毒硫化物的成分

油田钻井过程中遇到的影响钻具性能、人身安全的物质一般为含硫物质,包括 H<sub>2</sub>S 气体、硫酸盐、硫化物,通常还会进一步产生硫化锌、硫化铁、硫化铜、硫磺酸盐等,不但具有强烈的腐蚀效果,还具有毒性,严重影响人身安全。这些物质的产生大多都是钻井过程中含硫化氢地层溢出的 H<sub>2</sub>S 融入钻井液中与钻具、地底物质等发生反应而产生的,因此,本文对钻井液有毒硫化物的分析与处理主要针对 H<sub>2</sub>S 气体。

### 1.2 钻井液中硫化氢的来源

钻井液中 H<sub>2</sub>S 一般是油田开采时含硫化氢地

2012 年 10 月 18 日收到,11 月 23 日修改

作者简介:奚宏军(1975—),男,满族,吉林永吉县人,大庆钻探工程公司钻井生产技术服务一公司化验室工程师,研究方向:固井水泥浆配方和固井工程工艺设计。

层打开后由地层流体流入,除此地层自身产生以外还有可能是发生化学反应产生。一般钻井过程中H<sub>2</sub>S产生的原因有:含H<sub>2</sub>S酸性地层;含有硫酸盐和还原菌的流体;钻井液添加剂的化学反应等三种。酸性地层产生H<sub>2</sub>S主要来自含硫地层胶结带,同时地层和水中的硫酸盐等高价硫与还原性物质腐植质、沥青、石油等相互作用也可产生H<sub>2</sub>S,并且硫酸盐还原菌还可以使硫酸盐还原成H<sub>2</sub>S;硫化铁、硫化铜等难溶硫化物在酸性条件下也可产生H<sub>2</sub>S<sup>[5]</sup>。

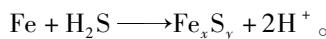
由此可得出钻井液中的H<sub>2</sub>S物质来源于:从含硫化氢地层直接流入钻井液;有机磺化物(磺化酚醛树脂、磺化沥青、磺化丹宁、磺化褐煤、磺化栲胶等)在温度超过150℃时的化学分解,硫酸盐的还原;细菌作用产生;钻具材料高温下与游离硫的化学反应等<sup>[6]</sup>。

### 1.3 毒性分析及影响

硫化氢气体是一种巨毒、易燃、易爆的无色弱酸性气体,易溶于水、稀释度高,它可能存在于液态水蒸气中或以自由气体存在,刺激性强烈,毒性比CO高5—6倍,容易致人昏迷和死亡。可与多种酸发生还原作用,特别是浓硝酸、发烟硝酸及其硫化物,反应强烈,易出危险。在与空气的混合中含量为4.3%—4.5%时可发生爆炸,产生SO<sub>2</sub>气体<sup>[6,7]</sup>。

钻井遇到H<sub>2</sub>S气体时,如果采用的钻井液液柱压力低于地层H<sub>2</sub>S压力时,将导致钻井液中硫化物浓度急剧升高,达到溶解饱和后H<sub>2</sub>S将会以气体形式溢出,造成严重影响。一般情况下,H<sub>2</sub>S处理不当将会给钻井液带来严重问题:少量H<sub>2</sub>S会造成钻井液pH值降低,黏度上升,滤失量增大,流动困难;H<sub>2</sub>S融入较多会导致钻井液的胶体特性逐渐被破坏,而彻底失去稳定性,可能发生固-液分离现象<sup>[8]</sup>。

钻井液融入H<sub>2</sub>S后的腐蚀性对铁和钢产生深孔腐蚀、脆化,与铁的腐蚀反应如下:



同时在水中存在氧和H<sub>2</sub>S时,会使腐蚀加剧。硫化氢除了腐蚀金属外,更严重的破坏作用是导致钻井套管、钻杆硫化物应力腐蚀破裂或氢脆,引起重大钻井事故。

## 2 硫化氢处理技术分析

### 2.1 硫化物分析及其处理现状

清除钻井液中的有毒物质,就需要从H<sub>2</sub>S的来源及钻井液本身出发进行考虑,从而确定科学有效的方法对H<sub>2</sub>S进行控制或清除。根据美国防腐工程师协会(NASE)的提法,当前钻井液中H<sub>2</sub>S的处理技术主要有三种<sup>[5]</sup>:

- (1)针对油田特征选择合适的钻井液,利用钻井液本身特性减小H<sub>2</sub>S的影响或进行清除。
- (2)将钻井液的pH值控制在10以上。
- (3)使用各种H<sub>2</sub>S处理剂,使钻井液带有清除H<sub>2</sub>S的效果,从而防止钻井液的硫化物污染。

除此之外还有研究各种新型有效地硫化氢清除剂。下文根据上述方法对现有钻井液硫化物的分析和处理方法进行详细对比分析,提出存在的不足和问题,借此提出结合金属离子的氧化除硫方法,并对其进行实验验证,证明该方法具有重要研究意义。

### 2.2 针对性选择钻井液法

钻井液是钻探过程中,孔内使用的循环冲洗介质。按其组成成分的不同可分为多种,包括清水、泥浆、无黏土相冲洗液、乳状液、泡沫和压缩空气等,按分散介质(连续相)可分为水基钻井液、油基钻井液、气体型钻井流体等。如果钻井过程中产生的H<sub>2</sub>S数量不多,则可以使用油为连续相的钻井液,H<sub>2</sub>S易溶于油和油基钻井液,并且随着溶解压力的升高其溶解度增大,这表明开采时H<sub>2</sub>S可溶解在油基钻井液中而不溢出井口。

### 2.3 改变钻井液pH值法

由于H<sub>2</sub>S具有弱酸性,能够较好地融入碱性环境并发生中和反应,因此,通过改变钻井液pH值可以提高钻井液的H<sub>2</sub>S吸收效率和数量。当前使用的各种钻井液的pH值一般在8—12之间。当钻遇H<sub>2</sub>S并且进行吸收时,钻井液的pH值会急剧下降,从而减少H<sub>2</sub>S的数量。但是,由于H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>进入钻井液形成HS<sup>-</sup>和NaHS及HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NaHCO<sub>3</sub>的混合溶液,导致钻井液的pH值不会低于6<sup>[9]</sup>。

若能够通过改变钻井液的成分而持续改变其

pH 值,使其不断维持在 pH10 以上,就可以持续对 H<sub>2</sub>S 进行溶解处理,从而起到良好的除硫效果。

## 2.4 添加处理剂法

钻井液中添加除硫剂是在油田钻井中处理 H<sub>2</sub>S 最常用的方法,H<sub>2</sub>S 化学清理剂的应用早在 20 世纪 70 年代就开始研究并进行了现场应用,到目前为止各种新型除硫剂得到深入研究和广泛应用<sup>[10]</sup>。目前常用的钻井液除硫剂有碱式碳酸铜、碱式碳酸锌、四氧化三铁等<sup>[11]</sup>,它们与 H<sub>2</sub>S 反应速率快,但是由于水溶性差的原因经常出现只有表面发生反应,导致除硫效率低。为了提高除硫效率效果,各种新型除硫剂得到研究和使用,如铁离子络合物等。

钻井液除硫剂的原理主要是使 H<sub>2</sub>S 中的低价硫离子反应生成高价硫离子进行沉淀,变成比较稳定、无毒、固态金属硫酸盐等。其过程原理就是加入一种金属离子生成金属硫化物固体进行沉淀,将活性硫转化成非活性硫,化学式表现为:H<sub>2</sub>S + M<sup>+</sup> → MS↓,主要有铜基、锌基、铁基除硫剂三类。

1) 铜基除硫剂出现较早,含有碳酸铜或碳酸亚铜,按反应机理生产硫化铜或硫化亚铜,要求钻井液 pH 较高的环境,所以应用并不广泛。

2) 锌基除硫剂是目前使用较多的类型,种类较多,主要有氧化锌、碱式碳酸锌、锌合物等物质,其反应产物主要为 ZnS。碱式碳酸锌为两性物质,当钻井液 pH > 11 时,溶解性好,但易出现絮凝,使用时需加入分散剂;在钻井液 9 < pH < 11 时,溶解性差,大部分呈固体状态,但同样具有除硫效果;在钻井液 pH < 9 时,溶解性好,除硫效果也好,因此碱式碳酸锌得到广泛使用。

3) 铁基除硫剂在大多数钻井环境下,与 H<sub>2</sub>S 反应产物十分稳定,除硫速度很快,在 H<sub>2</sub>S 侵入钻井液的瞬间一般可以处理 40% 以上的 H<sub>2</sub>S。铁鳌合物是一种新型产品,除硫速度快、易溶水,且不产生沉淀物,是现在研究最多的 H<sub>2</sub>S 化学清除剂,也可能是将来的主导选择。

## 2.5 结合金属离子的氧化除硫方法

金属盐类物质沉淀除硫是目前常用的一种方法,但是成本高,产生许多沉淀固态物质,影响钻井液的功能。氧化除硫也是基于化学反应的原理,是

除了金属反应产生稳定态沉淀物质外的另一种方法。氧化除硫的原理是通过氧化物与低价态硫的化学反应将其氧化成高价态硫,氧化除硫的清硫剂有重铬酸盐、次氯酸盐、双氧水等一些有氧化性质的物质。

由于氧化除硫剂不稳定导致除硫效率低、效果差等原因,本文提出在使用氧化除硫剂的同时增加金属离子化合物的方法,提高氧化除硫的效率,并结合实验对该方法进行验证分析。

## 3 氧化除硫方法实验研究分析

### 3.1 实验内容及方法

实验主要验证加入金属铁离子后,双氧水的氧化除硫效果的变化,以及双氧水和高氧化性盐的除硫效果对比。实验选取材料有:碘化钾、硫代硫酸钠、碘、无水碳酸钠、双氧水 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、硫化钠、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等。

实验方法如下:

1) 配置 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 标准溶液。

取 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 12.50 g 置于蒸馏水中溶解,加入 0.12 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合均匀,倒入棕色瓶中,放置一星期,倒出上层清液,装入干净的棕色瓶中,摇匀后标定。采用重铬酸钾、碘化钾、盐酸以淀粉指示剂以颜色变化为标准的方法测定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液的浓度为 C<sub>1</sub>。

2) 碘标准溶液的配置

称取 6.52 g 碘和 17.51 g 碘化钾溶解到 500 mL 蒸馏水中,引流到棕色瓶中,量取配好的溶液用硫代硫酸钠溶液滴定,重复试验可测试计算得出碘溶液的浓度 C<sub>2</sub>。

3) 钻井液基浆的配置

量取一定量的水、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 搅拌完全溶解后,加入膨润土,放置一段时间后使用。

4) 钻井液氧化除硫效率的衡量

将硫化物混入钻井液中溶解,将钻井液分 4 份进行实验,分别按一定量摩尔比加入氧化剂,在 15—180 min 内每隔 30 min,取滤液加入碘液,用硫代硫酸钠滴定测试,计算除硫效率,除硫效率用下述公式计算得出<sup>[12]</sup>:

$$P = \left( 1 - \frac{2C_2V - V_1C_1}{2C_2V - V_2C_1} \right) \quad (1)$$

式(1)中,  $V$  表示滴定前碘液体积,  $V_1$  表示加入氧化剂钻井液中硫代硫酸钠消耗的体积,  $V_2$  表示未加入氧化剂钻井液中硫代硫酸钠消耗的体积,  $C_1$  硫代硫酸钠溶液浓度,  $C_2$  碘液浓度。

### 3.2 实验结果情况

#### 3.2.1 $H_2O_2$ 除硫效率随时间变化

按照硫化钠和双氧水 1:1 的摩尔比例往钻井液中先后加入  $Na_2S$  与  $H_2O_2$ 。分别抽取测试与计算各个时间段的除硫效率, 如图 1 所示。

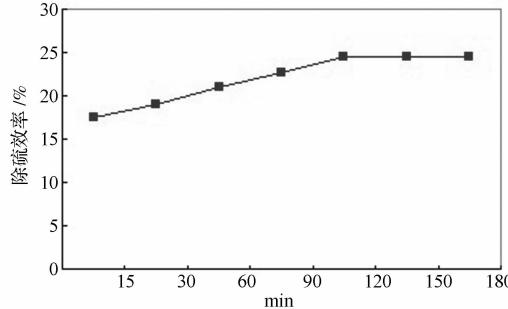


图 1  $H_2O_2$  除硫效率随时间的变化

由图 1 可知, 钻井液含双氧水的除硫效率随时间逐步增加, 到一定时间降低, 整体除硫效率较低, 基本在 25% 以下。

#### 3.2.2 加入金属 $Fe^{2+}$ 后双氧水除硫效率的变化

按照硫化钠和双氧水 1:1 的摩尔比例取  $Na_2S$  和  $H_2O_2$ , 加入少量的草酸铁。首先在钻井液中加入硫化钠, 然后加入少量草酸铁, 搅拌均匀, 再加入双氧水。分别抽取测试与计算各个时间段的除硫效率, 如图 2 所示。

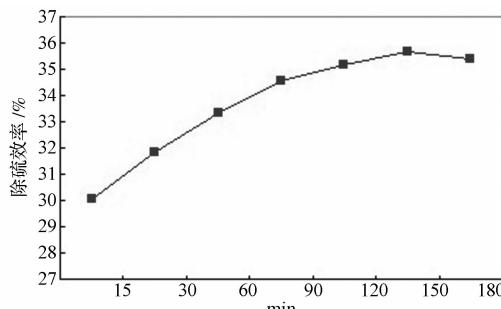


图 2 加入金属  $Fe^{2+}$  后双氧水除硫效率随时间变化

由图 2 看出, 加入金属  $Fe^{2+}$  后, 钻井液含双氧水的除硫效率提升较多, 平均达到 30% 以上, 说明结合使用金属盐可以提高钻井液氧化除硫效率。

#### 3.2.3 增加 $H_2O_2$ 剂量后除硫效率的变化

按照硫化钠和双氧水 1:2 的摩尔比例取  $Na_2S$  和  $H_2O_2$ , 以及少量的草酸铁。首先在钻井液中加入硫化钠, 然后加入少量草酸铁, 均匀后再加入双氧水。分别抽取测试与计算各个时间段的除硫效率, 如图 3 所示。

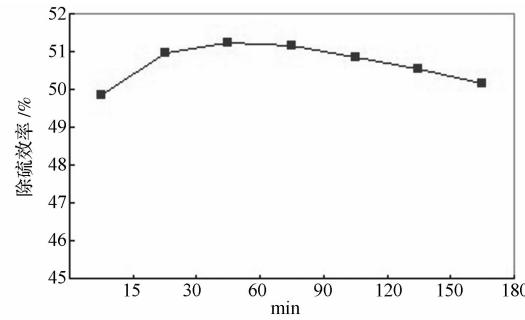


图 3  $H_2O_2$  用量加倍后钻井液除硫效率随时间变化

由如图 3 所示, 可看出增加  $H_2O_2$  的剂量后除硫效率提高很多, 基本可达 50%, 说明提高  $H_2O_2$  的用量可以钻井液的提高除硫效率。

#### 3.2.4 钻井液添加 $K_2S_2O_8$ 的除硫效果

按照硫化钠与  $K_2S_2O_8$  以 1:1 的摩尔比例分别取料, 先后加入硫化钠和  $K_2S_2O_8$  到钻井液中, 分别抽取测试与计算各个时间段的除硫效率, 如图 4 所示。

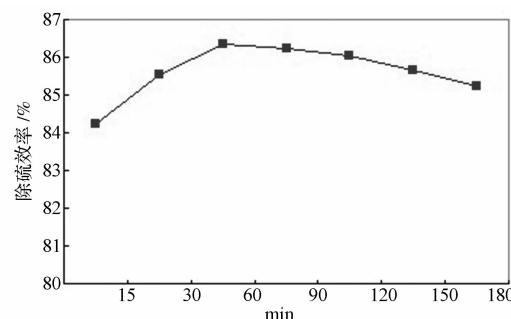


图 4 添加  $K_2S_2O_8$  的钻井液除硫效率随时间变化

由图 4 可看出, 添加  $K_2S_2O_8$  的钻井液的除硫率达到 80% 以上, 最高时超过 86%, 效果比双氧水好很多。

### 3.3 硫化氢处理结果评价

针对上述实验结果分析,可看出随着时间的变化,加入金属盐、增加氧化物质用量均可以提高钻井液的氧化除硫效率;同时采用  $K_2S_2O_8$  等高氧化性的金属盐物质作为添加,钻井液的除硫效果要远远好于仅使用  $H_2O_2$ 。

## 4 结论

1) 分析油田用钻井液中含有的有毒硫化物的性质及其对钻井液影响,对比分析当前钻井液中硫化氢的处理方法,特别是总结分析添加剂沉淀除硫的优缺点,提出结合金属离子的氧化除硫方法。

2) 选用双氧水、金属  $Fe^{2+}$  和  $K_2S_2O_8$  进行实验分析,得出金属离子对钻井液氧化除硫具有一定的促进作用,同时高阶氧化性金属盐具有较高的除硫效果,可以作为钻井液除硫氧化物使用。

## 参 考 文 献

1 李子成,徐成良,李传友. 钻井过程中硫化氢的处理工艺. 断块油气田,1998;5(3): 58—60

- 2 吴 翔,贺冰新. 钻井液中硫化氢污染物的清除方法. 地质勘探安全,2000;(3): 47—48
- 3 Garrett R L, Clark R K, Carney L L, et al. Chemical scavengers for sulfides in water-base drilling fluids. Petroleum Tech,1979; (6):787
- 4 司广树,刘青汉. 钻井液中使用清除剂利于控制硫化氢. 国外油田工程,1995;(3): 73—75
- 5 王宝辉,张丽华,陈新萍,等. 石油钻井过程硫化氢污染和化学控制技术的研究进展. 中国安全科学学报,1998;8(3):6—9
- 6 耿东士,何 纶,李道芬,等. 钻井液中硫化氢的危害及其控制. 钻井液与完井液,2007;24(9):1—4
- 7 刘广志. 钻井过程中硫化氢的毒害问题. 西部探矿工程,2004;99(8):69—70
- 8 张立新. 石油钻井硫化氢对钻井液污染的预防和处理. 内蒙古石油化工,2009; (1): 52—55
- 9 陈传濂,黄纹琴. 钻井泥浆除硫剂的研究. 石油学报,2008; (4): 49—58
- 10 殷名学,黄纹琴. 钻具硫化物腐蚀和钻井液除硫剂. 天然气化工,1990;10(4): 52
- 11 张启根,彭 剑,汪 伟,等. 钻井液用铁离子络合物除硫剂的室内研制. 钻井液与完井液,2009;26(3):65—69
- 12 孟祥交,张 洁,陈 刚. 钻井液中氧化除硫方法研究. 当代化工, 2012;41(1):18—20

## Study on the Toxic Sulfide of Oilfield Drilling Fluids and Handled Method

XI Hong-jun

( Daqing Drilling and Exploration Engineering Corporation No. 1 Drilling Technology Service Company PetroChina, Daqing 163358, P. R. China)

**[Abstract]** The oilfield drilling processes often produce toxic gases such as hydrogen sulfide with the formation properties, and the contaminated drilling fluid is easy taking a significant impact to drill and person to have. By analyzing the material ingredients, the properties, the drilling work hazards and impact of the toxic sulfide drilling fluid, the effective treatment method for drilling fluid hydrogen sulfide is pointed out. Based on the three methods' comparative analysis of drilling fluid selection, drilling fluid pH value adjustment, adding  $H_2S$  treatment agent, a metal salt-based drilling fluid oxide sulfur removal method is proposed with the advantages and disadvantages of the above three methods. The experiments show that, the metal ions can promote drilling fluid oxidation enhance sulfur removal efficiency, order oxidizing metal salt can be used as effective additives for drilling fluid handling hydrogen sulfide with its high sulfur removal efficiency. The study results take a practical significance for the treatment of oilfield drilling fluid toxic sulfide.

**[Key words]** oilfield      drilling fluid       $H_2S$       sulfide agent      sulfur removal method