空气氧化管式反应器处理油井伴生硫化氢的试验研究

袁长忠*,钱 钦,张守献,王 冠,于丹丹,冯逸茹
(中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东 东营 257000)

摘要:近期多个油田都对油井伴生硫化氢采取了单井井口脱硫的源头治理方式。受井筒温度、采出液复杂性的影响,目前存在加药量大、成本高的问题。以廉价的空气作为脱硫剂,建立模拟实验流程,利用管式反应器,研究了流速、气液比和反应器内构件(SK 型、SV 型和拉西环)对硫化氢转化速率的影响。结果表明,硫化氢转化速率随着管道内流速和气液比的增加而增加,SV 型内构件下硫化氢的转化速率较快。建立管式反应器,对 GD2-25P530 井开展了空气氧化脱硫现场试验,脱硫率达到了 80%以上,处理成本节约 70%以上。

关键词:油井伴生硫化氢;空气氧化;管式反应器
中图分类号:TE38 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2019)04-0185-03
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.042

Study on treatment of hydrogen sulfide associated with oil wells by tubular air oxidation reactor

*YUAN Chang-zhong**, *QIAN Qin*, *ZHANG Shou-xian*, *WANG Guan*, *YU Dan-dan*, *FENG Yi-ru*
(The Petroleum Engineering Technology Research Institute, Sinopec Shengli Oilfield Branch Company, Dongying 257000, China)

Abstract: Recently, single well wellhead desulphurization, a source control method, has been employed by many oilfields to treat with hydrogen sulfide associated with oil wells. There exists problems such as high agent dosage and high cost for this method, affected by the temperature at wellbore and the complexity of extraction liquid. A simulation experiment process is established by using cheap air as desulfurizer, and a tubular reactor is utilized to study the effects of velocity, gas-liquid ratio and inner components (SK mixer, SV mixer and Raschig ring) of reactor on conversion rate of hydrogen sulfide. Study results indicate that the conversion rate of hydrogen sulfide rises with the increases of velocity and gas-liquid ratio, and can reach the highest in the reactor with SV mixer. Finally, the spot test of air oxidation desulphurization in tubular reactor is carried out on GD2-25P530 well, the desulphurization rate exceeds 80% and the processing cost is cut down by more than 70%.

Key words: hydrogen sulfide associated with oil wells; air oxidation; tubular reactor

近几年,伴随着稠油热采的不断进行,各油田都出现了大量高含硫化氢油井,其中胜利油田 1 200 多口热采井中检测出硫化氢[1]。目前对油井硫化氢的处理以联合站集中处理为主,主要采用羟基铁脱硫剂对气液分离后的气相组分进行脱硫。随着安全生产要求的提高,胜利、辽河、长庆、新疆等多个油田都开展了油井套管投加脱硫剂的源头治理。脱硫剂经套管进入井底与油井采出液中硫化氢反应,将其转化为硫磺或其他无毒含硫化合物。由于井底温度较高,像热采井井底温度可达 150℃,脱硫剂的性能通常会受到明显影响,存在加药量大、成本高的问题,另外井口投加脱硫剂需要定期送药,劳动强度大。空气氧化法由于采用廉价的空气作为脱硫介质,成本低,在含硫污水处理中已有大量研究和应用。硫化氢空气氧化的基本原理为:①溶于液相的硫化氢发生电离生成硫氢根,$H_2S \longrightarrow HS^- + H^-$;②硫氢根与氧气反应生成硫磺[2],$HS^- + O_2 \longrightarrow S + OH^-$。相对于硫化氢,空气中氧气在水中的溶解度较低[3],约为硫化氢溶解度的 1%,因此,若实现硫化氢的快速空气氧化,需要增加气液接触几率。洪兵等[4]针对低含硫炼油污水,建立了 50 t/h 的空气氧化脱硫工艺,在 80~90℃、气水比 15∶1、停留 120 min 条件下,将污水中 1 100~1 600 mg/L 的硫化物处理到 300 mg/L 以下,脱除率达到了 80%以上。袁长忠等[5]针对因油田污水中 H_2S 的存在而导致配制的聚合物溶液黏度损失严重的问题,采用空气氧化法,建立了 3 600 m^3/d 的脱硫工艺,在 70℃、气水比 6∶1、停留时间 60 min 条件下实现了对

收稿日期:2018-09-13;**修回日期**:2019-01-27
基金项目:中石化科技攻关项目(317020-9)
作者简介:袁长忠(1976-),男,硕士,高级工程师,从事油田硫化氢处理技术研究工作,通讯联系人,yuancz007@163.com。

污水中 3~4 mg/L H_2S 的彻底去除。以上空气氧化工艺的应用环境为常压,氧气溶解度低,所需气液比和停留时间较长。油井采出液为含油、气、水的多相体系,在气相和液相中都存在大量硫化氢。由于其气相主要为轻烃,为保证输送安全,需要严格控制加入的空气量,确保处理后无大量剩余氧气。对于空气氧化硫化氢的反应,在反应底物—氧气的量受限的条件下,要实现硫化氢的高脱除率,需要借助高效气液反应器。管式反应器,作为一种静态高效混合器,由于无需额外动力,在化工反应中应用较多[6]。本研究考察了反应条件和管式反应器的内构件对油井采出液多相体系中硫化氢空气氧化速率的影响,并开展了现场试验,为油井硫化氢的处理提供了参考。

1 室内试验

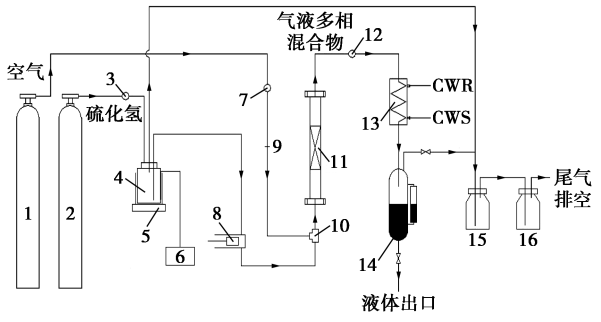
1.1 实验材料

(1)实验药剂:25 000×10^{-6}的模拟硫化氢气体、高压空气、12%醋酸锌溶液、10%氢氧化钾溶液。

(2)实验器材:反应釜、磁力搅拌器、柱塞泵、气体质量流量控制器、管式反应器(内径 20 mm,长 0.5 m,内构件为 SK 型、SV 型和拉西环)、气液分离器、冷凝器、精密压力表、比长式硫化氢检测管。

(3)油水样取自 GD2-24X532,含水 90%。

(4)实验流程:将以上试验材料组装,形成硫化氢空气氧化模拟实验流程,如图 1 所示。



1—空气气瓶;2—硫化氢气瓶;3—精密压力表;4—反应釜;5—恒温磁力搅拌器;6—气液水热反应系统;7—流量显示仪、气体质量流量控制器;8—双柱塞微量泵;9—单向阀;10—三通;11—管式氧化反应器;12—压力表;13—深冷器;14—气液分离器;15—醋酸锌吸收瓶;16—氢氧化钾吸收瓶

图 1 硫化氢空气氧化模拟实验流程

1.2 实验方法

(1)含硫油水混合物的制备

①向反应釜中加入 200 g 混合均匀的油水混合物,加入磁转子后关闭反应釜出气口。②打开磁力搅拌装置,记下此时的室温,进行常温下吸收硫化氢实验。③旋开硫化氢气瓶阀门,缓慢增压,根据压力表示数,将压力设定为 0.78 MPa。④待压力稳定后,缓慢旋开反应釜出气口开关,逐渐放气,调节出气量,保持氢氧化钾吸收瓶内每分钟冒出 5~10 个气泡。⑤保持压力计示数不变,出气量不变,吸收 30 min,得到饱和硫化氢的油水混合物,为下一步实验做准备。

(2)氧化反应的操作步骤

①按照图 1 连接好管线、泵、流量计等仪器,记录温度。②设定反应需要的液体流量,用双柱塞泵泵入去离子水冲洗管线。③旋开空气气瓶阀门,缓慢调节阀门大小,观察气体流量显示仪上的示数,直至达到反应需要的气体流量,保持该气体流量不变。④用含硫油水混合物,将管线中的去离子水全部排出,再在管线中进行氧化反应,从出液口排出的油水混合物接入特定的废液桶中。⑤待氧化反应稳定(在考察流速的影响时,从泵入含硫油水混合物开始计时,不同条件经过相同的时间视作反应达到稳定;在考察气液比的影响时,不同反应条件泵入相同体积的含硫油水混合物视作反应达到稳定),开始计时,同时在液体出液口进行接样,接样 30 mL 后结束计时,并停止接样,进行硫化氢含量的检测。

1.3 实验结果

1.3.1 流速对硫化氢转化速率的影响

对于管式反应器中的气液反应,增加液体流速会加速气液接触面的更替,提高气液传质效率。由于油井采出液(特别是稠油井采出液)黏度较大,井口距离联合站较远,为了减少流动阻力,通常选用内径 62 mm 左右的输油管道,稠油单井液量一般不高,通常 30 m^3/d 左右,管道内液体流速通常在 0.05~0.20 m/s。在温度 40℃、压力 0.6 MPa、气液比(空气体积流量与饱和硫化氢的油水混合物的体积流量比)0.25 条件下,考察了液体线性流速 0.05~0.20 m/s 内空气氧化硫化氢的反应速率,结果见图 2。

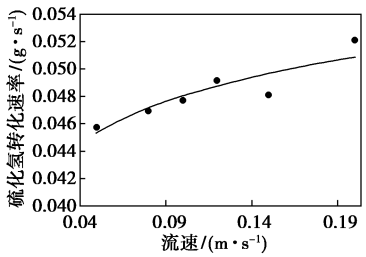


图 2 流速对硫化氢转化速率的影响

从图 2 可以看出,随着流速的上升,硫化氢转化速率增加,在 0.05~0.20 m/s 的范围内,硫化氢转化速率增加了 10%,说明在该流速范围内,增加液体流速可适当提高空气氧化硫化氢速率。

1.3.2　气液比对硫化氢转化速率的影响

对于空气氧化硫化氢,空气作为反应介质之一,对反应速率有明显的影响。在温度 40℃、压力 0.6 MPa、流速 0.25 m/s 下,考察了气液比 0.06~1.00(空气体积流量与饱和了硫化氢的油水混合物的体积流量比)下,空气氧化硫化氢的反应速率,结果见图 3。

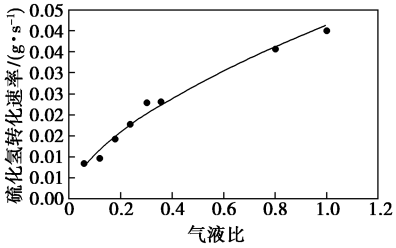


图 3　气液比对硫化氢转化速率的影响

从图 3 可以看出,随着反应体系气液比的不断升高,空气氧化硫化氢的反应速率增加幅度较大,气液比从 0.06 增加至 1.00,反应速率增加了接近 300%,主要是由于随着气液比的增加,体系中氧气含量不断增多,反应底物增加,反应速率加快,但气液比不能无限地增加,还应考虑可燃气体的爆炸性以及剩余氧气对管道的腐蚀性。

1.3.3　管道反应器内构件对硫化氢转化速率的影响

管式反应器内构件不同,对于气-液(或液-液)混合反应效率不同。SK 型和 SV 型是目前常用的内构件,另外拉西环也是化工填料塔常用的填料,主要用于增加气液接触面积。考察了空管道、SK 型、拉西环、SV 型 4 种不同的管道内构件,在相同的反应条件(如表 1 所示)下硫化氢的转化率结果见表 2。

表 1　不同管道内构件氧化反应的实验条件

条件	温度/℃	压力/MPa	含水率/%	硫氧比	气液比
A	40	0.6	90	1.53	0.06
B	60	0.6	90	1.53	3.00

表 2　内构件对硫化氢转化速率的影响　　g/s

	A 条件下	B 条件下
空管道	0.0092	0.0498
SK	0.0098	0.0530
拉西环	0.0113	0.0616
SV	0.0242	0.1313

从表 2 可知,在 4 种不同的管道内构件条件下,以 SV 型内构件反应速率最快,达到了 0.13 g/s,主要是由于 SV 型采用多层波纹板,对气液进行多次切割,增加了空气与液相中硫化氢接触几率。

2　现场试验

根据室内实验结果,选用处理效率较高的 SV 型内构件,建立了管式反应装置,对 GD2-25P530 井开展了空气氧化脱硫现场试验。试验流程如图 4 所示。

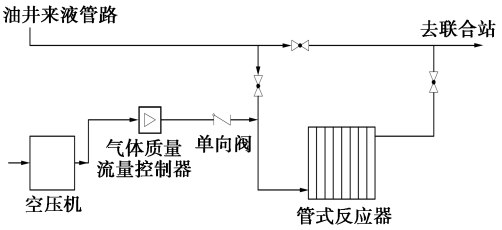
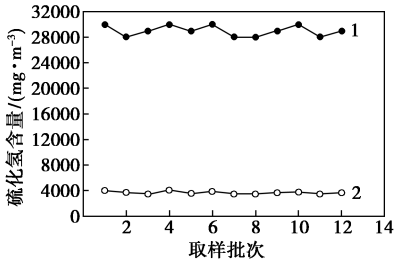


图 4　空气氧化脱硫现场试验流程

该井液量 30 m^3/d,井口温度 70℃,井口压力 0.7 MPa,处理前井口硫化氢含量约为 30 000 mg/m^3,供气量 1.0 m^3/h,经管式反应器处理后硫化氢含量降至 4 000 mg/m^3 以下(详见图 5),对处理前后气体主要组分进行分析,结果见表 3。从表 3 可以看出,经过处理后气相硫化氢明显降低,由 3%降低至 0.3%,表观脱硫率达到了 90%。按照氮气的含量变化计算,该井的伴生气量约为 1.9 m^3/h,扣除气体稀释的作用,实际脱硫率达到了 80%。



1—处理前;2—处理后

图 5　GD2-25P530 井伴生硫化氢处理效果

表 3　处理前后气体组分分析结果　　%

气体组分	硫化氢	氧气	氮气	甲烷	其他轻烃
处理前	3.00	0	2.67	45.95	48.38
处理后	0.30	0	28.76	37.71	33.25

(下转第 189 页)

入第一薄层污泥干化装置和第二带式干化装置。经两段干化后的污泥颗粒在自然冷却过程中进一步脱水[8]。主要工艺流程如图 1 所示。

采用独立热源的二段式污泥干化工艺的能耗主要来源于第一污泥干化装置和第二污泥干化装置。第一污泥干化装置直接对经过简单脱水后污泥的含水率从 80%左右降至 60%左右,蒸发水量 62.5%,存在运行能耗较高和热能利用率低等问题;第二污泥干化装置利用独立烟气和第一污泥干化装置废热能量,使污泥的含水率从 60%左右降至 40%以下[9],蒸发水量 20.8%。但由于处理的污泥性质不同,原污泥的含水率波动较大,直接影响两段污泥干化过程的热能梯度,进而给第二污泥干化过程的热能供应匹配带来较大的难度,影响污泥干化效果[10]。

二段式污泥干化工艺由于结合了 2 种干化工艺模式,工艺流程复杂,同时二段式污泥干化工艺是针对经简单机械脱水后含水率约 80%污泥直接进行干化,因此对于处于建厂初期的污水处理厂采用二段式污泥干化工艺处理污泥时,整体上项目的投资大,并且占地面积大,运行能耗很高,废气量大。

2　CDEC 污泥燃料化工艺

作为污泥资源化利用的一种方式,本污泥燃料化工艺结合深度脱水和热/(热泵)干化的方法把污泥转变成高品质燃料,同时杀灭细菌,去除臭气。深度脱水采用由中南大学污泥处理研究中心研发的污泥深度脱水工艺,因其具有快速(Celerity)、深度脱水(Deepness)和高效(Efficient)的特点,因此该污泥深度脱水工艺也被称为 CDE 污泥深度脱水工艺,已通过湖南省科技厅成果鉴定。同时由于本污泥燃料化工艺具有处理过程无污染(Clean)的特点,因此将此污泥燃料化工艺称为 CDEC 污泥燃料化工艺技术。

CDE 污泥深度脱水系统有 2 种工艺模式。工艺模式 I 用于处理含水率约 98%的原生剩余污泥,将原污泥经预处理、调质改性、压滤脱水后成为含水约 55%泥饼。工艺模式Ⅱ用于处理已经过简单机械脱水的含水率约 80%的污泥,将含水率约 80%的污泥经稀释流态化、调质改性、压滤脱水后成为含水约 55%的泥饼,工艺流程如图 2 所示。2 种工艺模式中的调质改性均采用无机物为主的液态药剂,该

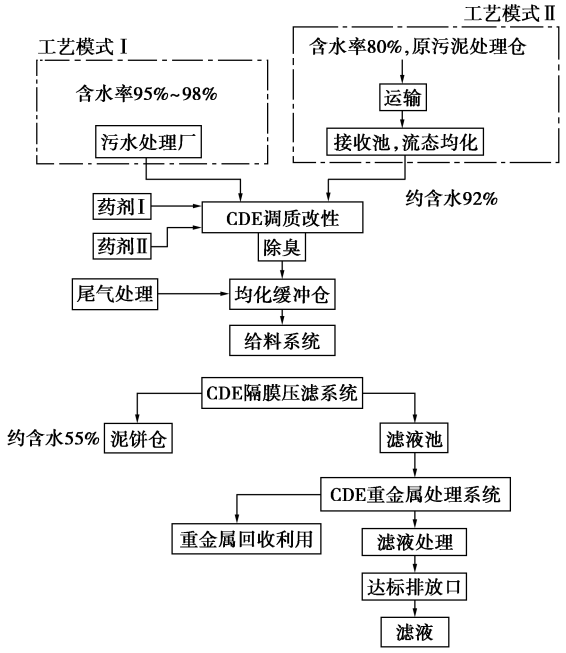


图 2　CDE 污泥深度脱水工艺路线

(上接第 187 页)

由于该设备不需要药剂,处理成本主要为电能消耗和设备折旧,处理成本低于 150 元/d,而该井采用投加脱硫剂处理成本高达 500~1 000 元/d,处理成本节约 70%以上。因此,空气氧化管式脱硫工艺为油井硫化氢的处理提供了一项低成本技术。

3　结论

对于油井伴生硫化氢的处理,空气氧化法是一项低成本技术,提高液体流速、增加空气量和添加 SV 型内构件可明显提高管式反应器中硫化氢的处理速率,但在实际应用中,还应进一步考虑管道阻力和剩余氧的腐蚀问题。

参考文献

[1] 吴伟,袁长忠,张守献,等.热采井硫化氢脱除剂的筛选和应用研究[J].石油与天然气化工,2018,47(2):1-5.

[2] 邵学俊,董平安,魏益海.无机化学:无机化学[M].武汉:武汉大学出版社,2002.

[3] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册:无机卷[M].北京:化学工业出版社,2006.

[4] 洪兵,王铁汉.空气氧化法在治理炼油厂低含硫污水中的应用[J].辽宁城乡环境科技,2004,24(6):20-21.

[5] 袁长忠,潘永强,陈景军,等.油田污水配制聚合物的脱硫保粘研究与应用[J].石油与天然气化工,2012,41(3):353-356.

[6] 范伟.管式反应器在化肥工业中的应用[J].低碳世界,2017,(7):269-270.■