

泥浆除硫剂的研究和应用

陈传濂 黄纹琴

(四川石油管理局勘察规划设计院)

摘 要

为了防止钻井过程中钻具的硫化氢应力腐蚀开裂, 电化学失重腐蚀及腐蚀疲劳, 进行了除硫剂川设6-1的研究。在室内和井场泥浆中, 测定了添加除硫剂后的除硫效率及采用腐蚀环测定金属的缓蚀率。证实川设6-1除硫剂的除硫率达98%以上, 对钻具的缓蚀率达70~90%, 加入适量的川设6-1对泥浆性能无影响。川设6-1与海绵铁两种除硫剂现场对比实验证实, 在碱性泥浆中川设6-1除硫剂的除硫率较高。

钻井过程中硫化氢的来源

在钻井过程中硫化氢的来源是多方面的。如含硫油气层、含硫地层、泥浆处理剂高温热分解、硫酸盐的细菌分解及含硫丝扣油的分解等, 但主要来源是含硫产层及泥浆磺化处理剂的分解。在我国大部分天然气层中均含硫化氢, 四川卧龙河地区天然气硫化氢含量约为5~6%, 个别的层位可达33%。表1是四川地区部分钻井泥浆中硫化氢的测定结果。

表 1 部分钻井泥浆中硫化氢含量

井 名	邓 1 井	张 9 井	卧65	卧48	新 5 井	卧63
H ₂ S 含量, 毫克/升	32	34	64	85	190	3000
备 注	清水钻	清水钻				井喷泥浆

在深井、超深井及部分地温较高的钻井泥浆中, 磺化处理剂的热分解也产生一定量的硫化氢, 如表2所示。图1是室内测定三磺(磺化酚醛、磺化褐煤、磺化丹宁)泥浆热分解曲线。

表 2 深井泥浆热分解H₂S含量

井 名	关 基 井	自深 1 井	深14井
井 深, m	7058	5357	4051
井底温度, °C	182	181~192	150
H ₂ S 含量, mg/l	61	33	120.6~137

上述硫化氢来源对钻井过程带来很大危害。硫化氢剧毒可使操作人员中毒, 甚至造成死亡事故; 另一方面造成钻具硫化物应力腐蚀开裂及钻具腐蚀疲劳, 使钻具损耗大大增加, 同

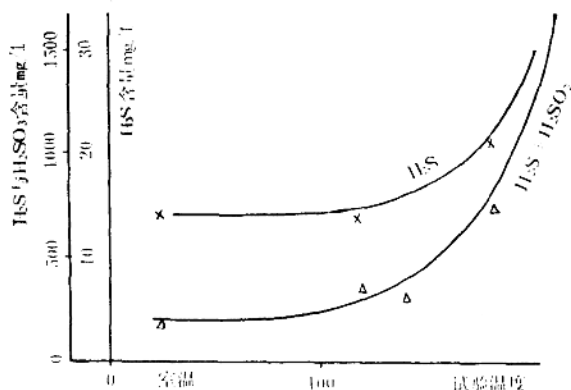


图1 三磺重泥浆的热分解曲线

时延长钻井时间,严重时会使井眼报废。为了安全快速钻井,减少钻具损耗,保障钻井操作人员的安全以及防止环境污染,必须控制和消除泥浆中的硫化氢。

除硫剂的室内研究

硫化氢溶于水是一种二元酸,在水基泥浆溶液中发生两级离解,故在泥浆中存在 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 三种形式的硫化物。

“除硫剂”是供给各种泥浆使用的化学药品。它们能够和泥浆中一种或多种硫化物反应,从而使上述硫化物转变为比较惰性的形式。除硫剂的效果是根据除硫剂和一种或多种硫化物之间达到不可逆的和完全的化学反映来决定的。

1. 川设6-1除硫剂的性质

川设6-1是无毒、无臭的白色粉末状物质。在水中溶解度很小,室温时仅溶解几个ppm。川设6-1的组成及物理性能见表3。

表3 川设6-1产品组成与物性

堆 积 比 重 克/厘米 ³	比 表 面 米 ² /克	Zn^{++} %	CO_3^{--} %	水 分 %
0.4~0.6	73.0679	55~59	20	1~2

川设6-1产品具有除硫反应速度快、效率高,对泥浆性能影响小,对管材有防腐作用等特点。

2. 川设6-1的除硫作用

(1) 川设6-1的除硫效率与除硫容量 测定川设6-1除硫剂的除硫效率与除硫容量是在恒温搅拌的硫化钠水溶液中测定。将已知量的硫化钠水溶液置于一定容器中,用盐酸调节一定的pH值,加入一定量的川设6-1,经搅拌一小时后,澄清、过滤,测定滤液中的硫含量。除硫率根据下式计算:

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中 R ——除硫率,

C_0 ——溶液最初的硫化氢浓度, 毫克/升,

C_1 ——除硫反应一小时后溶液中硫化氢浓度, 毫克/升。

于同样条件下, 在各种含量的硫化钠溶液中, 加入不同量的川设6-1, 经7.5小时以后, 除硫反应基本结束。测得川设6-1的除硫容量为1克川设6-1能除掉0.31克硫化氢。其结果如图2。

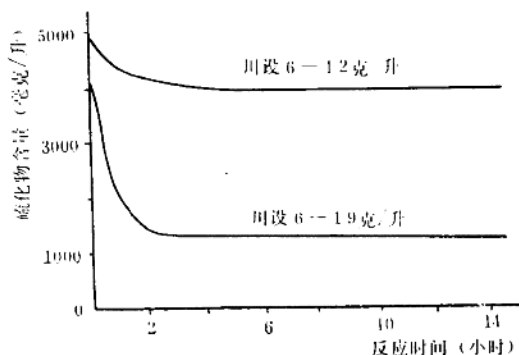
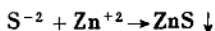
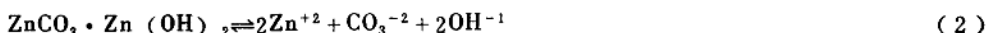


图2 川设6-1的除硫能力

(2) 川设6-1除硫剂在泥浆中的除硫过程

川设6-1与泥浆中硫化物的化学反应如下:



$$K_{sp} ZnS = 1.2 \times 10^{-23}$$

由于生成几乎不溶解的硫化锌, 打破了(1)(2)式中的化学平衡, 川设6-1不断地溶解, 泥浆中的硫化物不断地被沉淀除掉, 直至硫化物含量为零。

(3) 影响除硫反应速度的因素

按反应动力学的观点来看, 反应式(1)(2)是在液相中进行(硫化氢已经溶于泥浆中的)。反应速度很快, 因此控制过程速度的是反应式(2), 它是一个多相过程。对于含有一定量的硫化物溶液来说, 除硫反应速度与除硫剂的表面积、扩散系数、溶解度和扩散层厚度有关。测定上述因素的试验方法是取一定量的硫化物溶液, 加入不同比表面和用量的除硫剂, 在不同温度下, 搅拌一小时, 测定其除硫率。

① 除硫剂的比表面和用量与除硫率的关系

试验结果见表4及图3。从表4看出: 比表面越大, 除硫率越高。而图3上表明随着川设6-1用量增加, 除硫率增加。

川设6-1按反应式(1)~(3)化学计量时, 1克川设6-1与0.31克硫化氢反应时(相当于锌与硫化氢分子比为1:1), 除硫率为80%~90%, 当川设6-1用量增加一倍时, 即1克川设6-1与0.15克硫化氢反应时, 除硫率达到100%。

② 温度对除硫反应速度的影响

试验结果见表5。从表上看出温度升高, 除硫率增高, 因为温度升高扩散系数和溶解度

加大，同时，除硫反应速度变快。60℃以后除硫反应已趋完全。

表 4 比表面与除硫率的关系

样 品 编 号	1	2	3
除 硫 剂 用 量 (锌与 H ₂ S 分子比)	1 : 1	1 : 1	1 : 1
样品比表面 米 ² /克	53.6628	69.2473	73.0679
除硫率, %	73	87	93

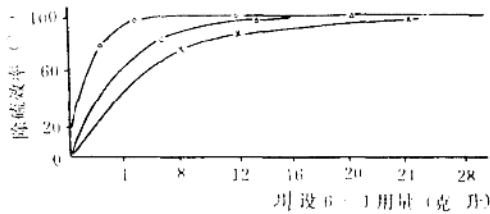


图3 川设6-1的用量与除硫率的关系

· —H₂S含量600~700毫克/升; △—H₂S含量2000毫克/升; ×—H₂S含量3540毫克/升

表 5 除硫反应温度对除硫率的影响

反应温度, °C	30	40	60	80	90
除硫剂用量 (锌与 H ₂ S 分子比)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
除硫率, %	58	58	97	98	98

③ 搅拌情况对除硫率的影响

反应溶液的搅拌情况与扩散层厚度有关，搅拌越好，扩散层厚度越小，因而除硫率越高。

④ 川设6-1在不同pH值溶液中的溶解度和除硫作用

当前使用的各种钻井泥浆，pH值一般在8~12范围内，当钻进过程中发生气侵或者井喷时的泥浆pH值会急剧下降，但是由于硫化氢和二氧化碳进入泥浆形成HS⁻和NaHS及HCO₃⁻和NaHCO₃的缓冲溶液，因而泥浆pH值很难低于6以下。为此，在室内测定了不同pH值时，川设6-1的溶解度及除硫作用，试验结果见图4。

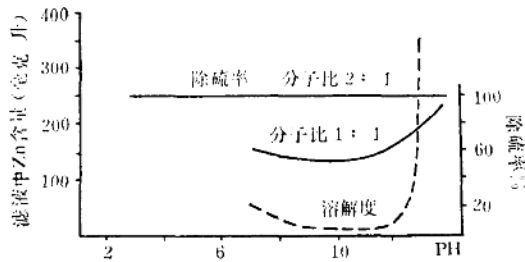


图4 川设6-1溶解度和除硫率与pH值的关系

从图上看到:在泥浆的正常 pH 值范围内(8~12)川设6-1的溶解度很小,仅几个到十多个 ppm,当溶液 pH 值下降或升高,川设6-1溶解度均增加。图4还表明:溶液 pH 值从2.8到14的范围内川设6-1与H₂S分子比为1:1时, pH > 11以后,随PH增加除硫率增加,而当川设6-1与H₂S分子比为2:1时,则除硫率不受pH变化的影响。

3. 川设6-1对金属的缓蚀作用

在一定含量的硫化氢范围内,泥浆对钻井设备的硫化物应力腐蚀和电化学失重腐蚀,随着泥浆中硫化氢含量的增加而增加。加入川设6-1后,除掉了泥浆中硫化氢,首先有效地防止了钻具的硫化物应力腐蚀开裂,同时也显著减缓了电化学失重腐蚀。其试验条件是:将含有一定量的硫化钠泥浆,用盐酸调节 pH 值到9~10,于容器中挂入按NACE标准处理的钻具金属试片,试片尺寸为30×15×3mm,放入66℃恒温水浴中,搅拌88小时,取出试片,按NACE标准清洗试片、称重。根据重量的变化算出金属的缓蚀率。

$$I = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_3} \times 100\%$$

式中: I——缓蚀率;

W₁——试验前试片的初重,克;

W₂——在含硫泥浆中试验后试片的重量,克;

W₃——加入除硫剂后,含硫泥浆中试片的重量,克。

由试验证实,随着川设6-1用量的增加,钻具缓蚀率提高(图5),且明显减轻试片的坑点腐蚀。

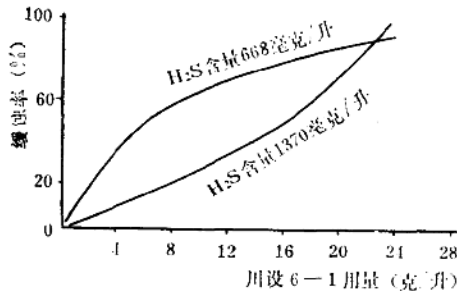


图5 川设6-1用量与缓蚀率的关系

对于不含硫的泥浆,从表6的数据可以看到,川设6-1也有缓蚀作用。主要是川设6-1在钢材表面生成氢氧化锌的保护层,从而减缓了金属的腐蚀。

表 6 川设6-1对普通泥浆的缓蚀作用

钢 号	原泥浆中试片失重腐蚀速度* 毫米/年	川设6-1用量 克/升	加除硫剂后试片 失重腐蚀速度 毫米/年	缓蚀率 %
S ₁₉₅ 钻杆	0.278	17	0.055	80.2
E 级钻杆	0.350	17	0.031	91.1

* 该泥浆属现场钻井泥浆。

川设6-1不会引起钻具钢材的金属电偶腐蚀,不影响无硫泥浆的疲劳极限,对于含硫泥浆则可消除由硫化氢引起的腐蚀疲劳。

4. 川设6-1与国外除硫剂的比较

在试验室内测定了川设6-1、进口的A、B两种除硫剂的比表面、除硫率、缓蚀率及介质的pH对除硫率的影响。试验结果示于表7、8和图6。

表 7 三种除硫剂的比表面和除硫率

样 品 名 称	川设6-1		A 进口的无机盐除硫剂		B 进口的海绵铁除硫剂	
比表面, 米 ² /克	73.0679		30.4315		10.0	
除硫剂用量理论分子比	1 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1	7 : 1	17 : 1
除硫率, %	94	100	55	72	22	38

表 8 两种除硫剂的缓蚀率

样 品 名 称	川设6-1		B 进口的海绵铁除硫剂	
除硫剂用量 (理论分子比)	3.7 : 1	5 : 1	12 : 1	24 : 1
缓蚀率, %	93	98	11	29

从表7、表8可以看出,川设6-1的比表面、除硫率及缓蚀率均比较高。

由图6看出,川设6-1的除硫效果在溶液pH为2.8~14之间时,均可达到近100%,而海绵铁的除硫率则受pH变化影响很大,在pH为碱性时,海绵铁的除硫率只有20~30%,仅为川设6-1除硫率的三分之一左右。

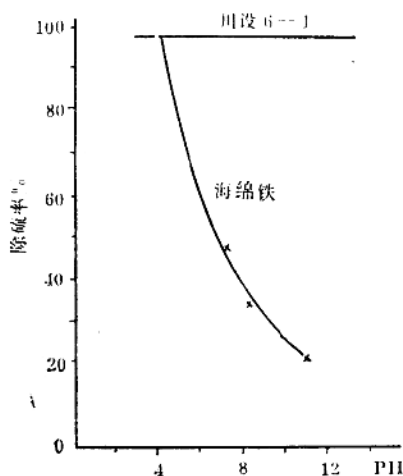


图6 进口海绵铁与川设6-1除硫效率与溶液pH值的关系

除硫剂的现场使用

1. 含硫气井

为了确定川设6-1除硫剂在钻进含硫产层的实际效果,选择了含硫高、产能大、压力高的四川卧龙河气田卧48井进行试验。

试验井中川设6-1每次加入量为循环泥浆总量的0.4%(约600~900公斤),待川设6-1在井下循环一周分布均匀后,分析泥浆滤液硫化氢含量,用钻杆腐蚀环测定钻杆的腐蚀率,同时观察泥浆性能的变化。到达含硫产层前,一般要求川设6-1的含量为1.5~2.0%,经过产层时如果有气侵、井涌和井喷,应不断补充川设6-1的耗量。采用EDTA滴定法分析泥浆中川设6-1的含量,使其浓度保持1.5~2.0%,卧48井试验结果见图7和表9、10。

表 9 川设 6-1 的防腐作用及现场观察效果

川设 6-1 的用量				钻杆环的腐蚀率,毫米/年		现场观察效果
总用量 吨	泥浆中剩余 量, 吨	实际耗量 吨	泥 浆 中 浓 度	未处理泥浆	加川设 6-1 的泥浆	
5.6	2.5	3.1	1~2%	1.44~2.40	0.004~0.240	气侵、井涌时喇叭口及排气筒处无H ₂ S气味,钻杆外壁无黑色硫化铁垢,坑蚀明显减轻

表 10 每次加入川设 6-1 后卧48井的泥浆性能

试验 日期	除硫剂一 次 用 量 吨	泥 浆 性 能							泥饼摩擦系 数 K _f 45°C	高温高压 失水 B 高	高温高压 泥饼 K 高	备 注
		L	T	B	K	Q ₁	Q ₁₀	pH				
3.26	无	1.85	35	4	1	50	60	8				
3.27	无	1.81	30	3	1	30	38	8				加碱铁铬盐 8 米 ³ 15: 2:2.5:100
3.28	0.72*	1.81	33	3.5	1	38	49	8				
4.23	/	1.82	40	3	0.5	26	31	10	0.247	12.4	4	
4.27	0.43	1.82	35	3	0.5	16	35	10	0.228	14	5	
5.15	/	1.89	34	3	0.5	20	30	9.5	0.238	14.6	5	
5.20	0.53	1.86	33	2	0.5	11	17	9	0.219	14.4	4	
6.8	/	1.85	36	2.5	1	17	22	11	0.339	/	/	
6.9	1.75	1.85	45	2.5	1	24	30	11	0.215	10	4.5	

* 中试川设6-1粒度较大,第一次加入时,振动筛改为20目筛布,以后使用40目筛布过筛

图7表明,泥浆中加入川设6-1后,泥浆滤液的硫化氢含量很快降为零,而且当卧48井钻至高压含硫产层时,发生了多次气侵和5次井涌,而泥浆滤液的硫化氢含量仍然为零。井涌期间消耗了川设6-1约3吨。

2. 高温深井

为了考察川设6-1对深井三磺泥浆热分解产生硫化氢的除硫效果,在川西南深一井,井深

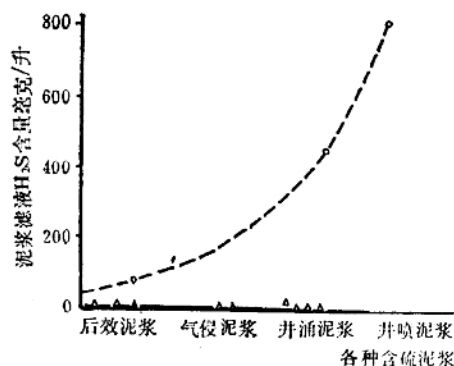


图7 川设6-1对含硫地层钻井泥浆的除硫效果

○……卧龙河未经处理的钻井泥浆滤液含硫量;
△——经川设16-1处理卧18井泥浆滤液含硫量

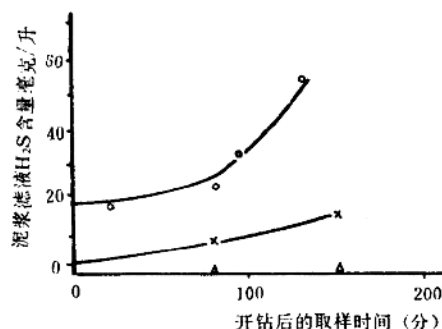


图8 川设6-1对深井高温泥浆的除硫效果

○——未处理的深井高温泥浆; ×——经川设6-1处理后第一周循环泥浆; △——经川设6-1处理后第二周循环泥浆

5357米,井底温度181~192℃进行试验。这种情况下,一般除硫剂用量为0.5%。试验结果由图8表示。泥浆挂片测得川设6-1的缓蚀率为70%。

3. 川设6-1除硫剂与海绵铁现场试验

现场试验这两种除硫剂的效果见表11。用川设6-1试验的卧48井曾发生五次井涌和多次气侵,泥浆滤液分析 H_2S 含量均为零左右,钻杆外壁黑色硫化铁垢消失,坑点腐蚀显著减轻,其间腐蚀环的腐蚀速率明显降低,由试验结果看出,设川6-1现场除硫率仍能达98%以上,缓蚀率达99%。

在卧65井和卧51井加海绵铁除硫剂。卧65井加海绵铁后滤液中 H_2S 含量有所下降,海绵铁累计添加量高达18吨,分析泥浆滤液中 H_2S 含量最高达10毫克/升,有一定除硫效果。在井涌时,井场仍能嗅到轻微的硫化氢味,说明在碱性泥浆中,海绵铁除硫并不完全。但添加海绵铁后,无论卧65井或卧51井钻井腐蚀环测试腐蚀率均有增高趋势。从泥浆中取出腐蚀环

表 11 两种除硫剂现场试验效果比较

试 验 井		除 硫 剂			泥浆滤液 H_2S 含量 毫克/升		钻杆环或挂片腐蚀率 毫米/年		现 场 观 察 情 况
名 称	泥浆 pH值	名 称	总加入量 吨	泥浆中过 剩量, 吨	未加除硫剂	加除硫剂	未加除硫剂	加除硫剂	
卧48	10	川设6-1	5.6	2.5	25.4	0~5①	1.44~2.40 (井底)	0.004~0.244 (井底)	气侵井涌时无 H_2S 味, 钻杆外壁黑色硫化铁垢 消失
自深一井	10.5	川设6-1	0.84		52.3②	0	泥浆池挂片 0.028~0.036	泥浆池挂片 0.003~0.010	
卧65	10	进 口 海绵铁	18	10.5	16.7	7~10	0.13~0.10	0.25~1.82	井涌时喇叭口处有轻微 H_2S 气味
卧51	7~9	进 口 海绵铁	5	5	7③	5~6	0.06~0.07	0.076~0.520	

①由于分析造成一些误差,实际上接近于零。

②泥浆中加聚丙烯酰胺絮凝后得到滤液,分析结果偏高。

③按泥浆的25%计算得到。

内壁均局部附着有海绵铁，经清洗后发现有坑蚀，因此可能是海绵铁形成的垢下腐蚀。这一问题有待进一步研究。

结 论

对于川设6-1除硫剂的室内研究，现场试验及与国外除硫剂的对比，初步得出如下结论：

1. 川设6-1能够在广泛的泥浆pH值范围（2.8~14）与硫化物快速和不可逆地反应生成硫化锌沉淀，从而起到了有效的除硫作用。防止了操作人员中毒及钻具的硫化物应力破坏。

2 川设6-1能够减少钻具及泥浆管线的腐蚀，其缓蚀率可达70~90%，从而减缓了钻具的腐蚀疲劳，延长了钻具的使用寿命。

3. 川设6-1除硫剂对目前现场使用的泥浆性能无不良影响。如果大量加入川设6-1时，可适当加入少量普通泥浆处理剂即可防止泥浆性能变化。

4. 试验结果证实，川设6-1对深井泥浆分解产生的硫化氢的除硫效果和缓蚀性均较佳。

5. 川设6-1产品原料来源方便，生产工艺简单，用量少，成本低。

总之，川设6-1除硫剂是含硫油气田及高温深井安全钻井不可缺少的泥浆处理剂。它能够保护操作人员的安全，防止环境污染、钻具的重大损坏及油气资源的损失。