

普光高含硫气田水中 H_2S 去除技术研究*

李 毅

(中国石化胜利油田胜利勘察设计研究院有限公司)

摘 要 文章探讨了通常用于水中 H_2S 去除的方法,对比方法的优缺点,提出以 NaClO 为主要脱硫剂的处理方法。通过对采出水的脱硫氧化剂优选试验、 NaClO 连续脱硫试验,并将试验研究结果应用于普光高含硫气田水脱硫处理。试验证明:采用 NaClO 可以安全、高效地去除采出水中的 H_2S ,处理后的气田水中硫化物的含量小于 1 mg/L 。

关键词 高含硫气田水;脱硫;氧化法;药剂

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)04-0011-04

0 引 言

中国石化普光气田是高含 H_2S 的气田,天然气中 H_2S 平均含量可达 16% ,因此天然气在集输和净化过程产生的污水中也含有大量 H_2S 。

常见的 H_2S 脱除方法有气提法^[1]、吸附法^[2]、氧化法^[3]等,对比 H_2S 的各种去除方法,确定采用在水中添加氧化剂的方式去除 H_2S ,氧化剂选择对象确定为 NaClO ^[4]、 ClO_2 ^[5]、 NaNO_2 ^[6]等。当采用氧化剂脱除 H_2S 后,过量的氧化剂将使处理后的水腐蚀性增加,因此提出了消除过量氧化剂的方法。

1 试验方法

1.1 普光气田水质

根据普光气田开发方案提供的资料,含硫污水来源于生产污水和地层采出水,污水水质见表 1。生产

表 1 普光气田污水水质

项 目	含 量	项 目	含 量
$\text{K}^+、\text{Na}^+ / (\text{mg/L})$	14 954	$\text{Cl}^- / (\text{mg/L})$	6.23×10^4
$\text{Ca}^{2+} / (\text{mg/L})$	22 200	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg/L})$	129
$\text{Ba}^{2+} / (\text{mg/L})$	0	$\text{HCO}_3^- / (\text{mg/L})$	0
$\text{Mg}^{2+} / (\text{mg/L})$	7 080	矿化度 $/ (\text{mg/L})$	11.0×10^4
$\text{I}^- / (\text{mg/L})$	0	水 型	CaCl_2
$\text{H}_2\text{S} / (\text{mg/L})$	300	pH 值	5.0~6.0
$\text{CO}_3^{2-} / (\text{mg/L})$	0	悬浮物含量 $/ (\text{mg/L})$	100~200

污水主要来自天然气脱硫净化厂生产装置的检修污水,地层采出水主要来源于集气末站的天然气脱水,污水总量约为 $800 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

1.2 脱硫试验流程

室内脱硫试验流程见图 1,反应全程均在 N_2 的保护下进行,以消除 O_2 对试验结果的影响。目前 H_2S 的测定主要有碘量法、比色管(亚甲基蓝)及硫离子选择性电极三种方法。

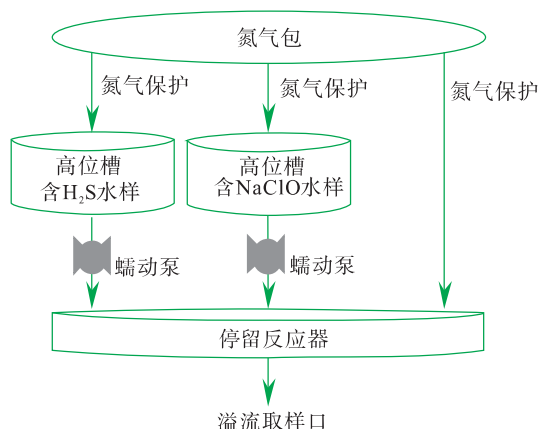


图 1 室内脱硫试验流程

为保证检测结果的准确性,各水样在检测前均添加过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以消除氧化剂对结果的影响(有试验证明,过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对 H_2S 检测结果无影响),并以 NaOH 调节溶液 pH 值为 10。结果表明:三种方法所得到的检测结果一致,考虑到检测的方便性,水中 H_2S 检测采用硫离子选择性电极法。

将不同浓度的 H_2S 溶液测得的电极电势绘成电

* 国家科技重大专项“四川盆地普光大型高含硫气田开发示范工程”,专题“含硫污水/残酸处理及地层回注技术”(2008ZX05048-004-04)

李毅,2005 年毕业于中国石油大学(华东)环境工程专业,工程师,现在中国石化胜利油田胜利勘察设计研究院有限公司从事油气田环境污染防治与治理技术的研发和装置的研制工作。通信地址:山东省东营市济南路 49 号胜利勘察设计研究院工艺配管设计所,257026

极工作曲线,见图2,并以此确定后续试验中 H_2S 含量。

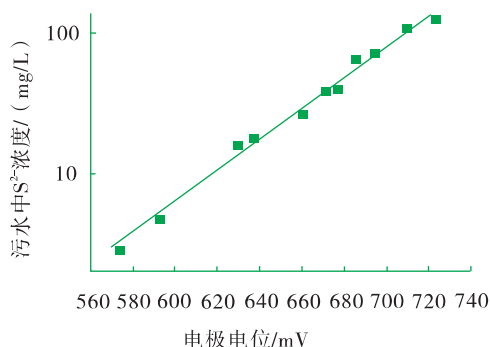


图2 硫离子电极工作曲线

1.3 脱硫剂的选择

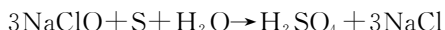
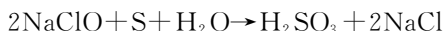
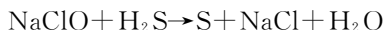
选择脱硫剂主要从安全性、脱硫率、反应速度、添加药剂浓度与吨水药剂成本等方面综合考虑,试验确定的备选药剂包括: NaClO 、 ClO_2 、 NaNO_2 、 ZnSO_4 。

2 试验结果

2.1 脱硫氧化剂优选试验

2.1.1 NaClO 脱硫

NaClO 具有较强的氧化性,价格较低且易于制备(电解 NaCl 溶液)。反应式为:



试验发现,当加入 NaClO 的物质的量大于水中 H_2S 时, H_2S 可在瞬间被氧化成硫磺(乳白色沉淀),当 $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S})$ 的比值较高时,生成的硫磺量随时间延长而逐渐减少,表明此时有 SO_4^{2-} 生成。

图3和图4显示了水样 pH 与 $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S})$ (即 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{S}^{2-})$,下同)对水样中 H_2S 脱

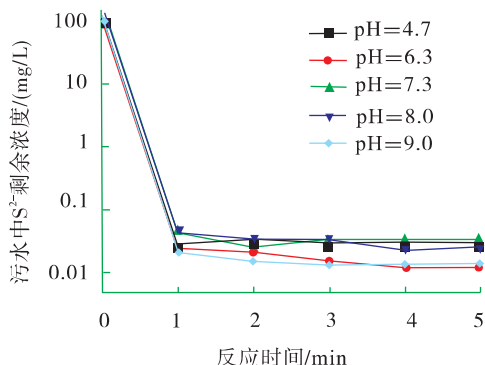
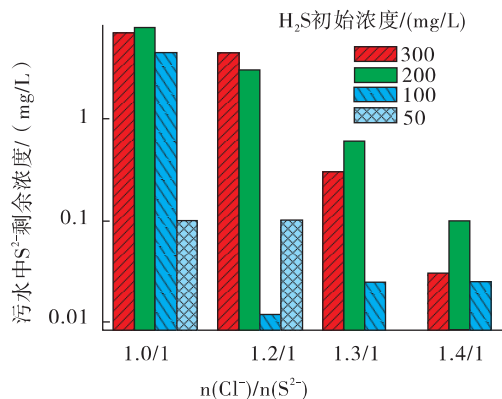


图3 硫离子电极工作曲线



pH=6, H_2S 初始浓度 300 mg/L, 室温

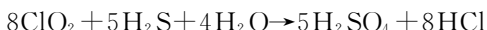
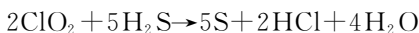
图4 硫离子电极工作曲线

除效果的影响。试验结果表明:水样 pH 对 H_2S 去除的影响不大,水样中 NaClO 过量时 H_2S 去除较为完全,反应 1 min,残留 H_2S 浓度可降低至 1 mg/L 以下。

NaClO 具有脱硫速度快、效果好、价格低廉,易于现场制备等优点,适合高含硫气田水脱硫处理。

2.1.2 ClO_2 脱硫

ClO_2 具有比 NaClO 更强的氧化性,能够比 NaClO 更快地氧化 H_2S 。反应式为:



试验表明,当 $n(\text{ClO}_2)/n(\text{H}_2\text{S})$ (即 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{S}^{2-})$,下同) ≥ 1 时反应快速、彻底。初始硫浓度在 30~300 mg/L 时,反应均能在 1 min 内完成,其脱硫效果见图5。

虽然 ClO_2 具有脱硫效果好、速度快、不易与有机物反应生成卤代物等特点,但其价格较高且不易贮存及制备,若大量使用会使处理成本大幅增加,因此不适合大规模作为高含硫气田水的脱硫剂。

2.1.3 NaNO_2 脱硫

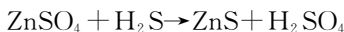
NaNO_2 既有还原性,又有氧化性,在酸性介质中具有较强的氧化能力,与 H_2S 反应式为:



试验发现,虽然 NaNO_2 具有脱硫效果,但反应速度较慢,不能满足快速脱硫的要求,脱硫效果见图6。

2.1.4 ZnSO_4 脱硫

ZnSO_4 是一种常用的低价沉淀脱硫剂。 ZnSO_4 与 H_2S 可生成难溶的 ZnS 沉淀,与 H_2S 反应式为:



ZnS 溶度积常数较小 ($K_{sp}=1.2 \times 10^{-23}$),可在弱酸性和中性条件下将 H_2S 沉淀去除,但由于 H_2S 为弱酸,因此在酸性环境下可发生 ZnS 的水解并析出 H_2S 。试验发现,在 pH 值为 5~9 时,等物质的量加

入 ZnSO_4 , 可立即产生 ZnS 沉淀, 1 min 后溶液中即检测不出硫离子, 表明具有良好的脱硫性能。

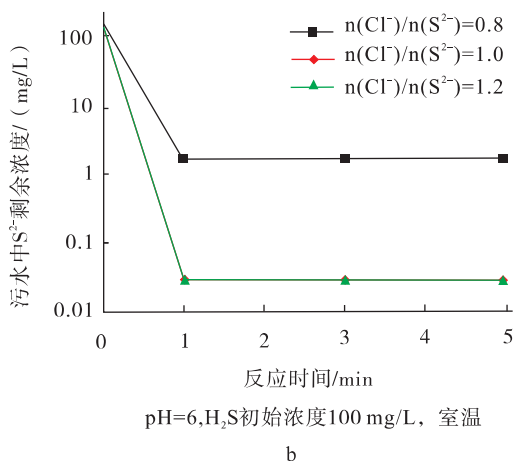
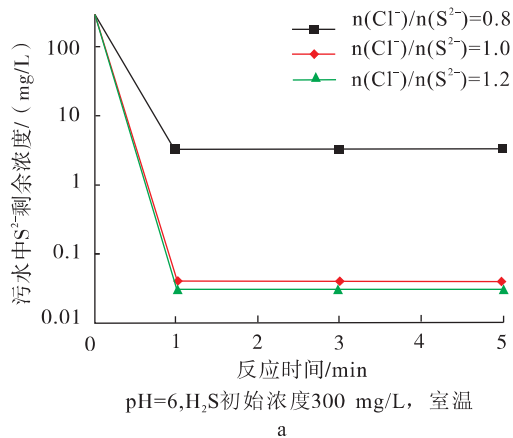


图 5 ClO_2 脱硫效果

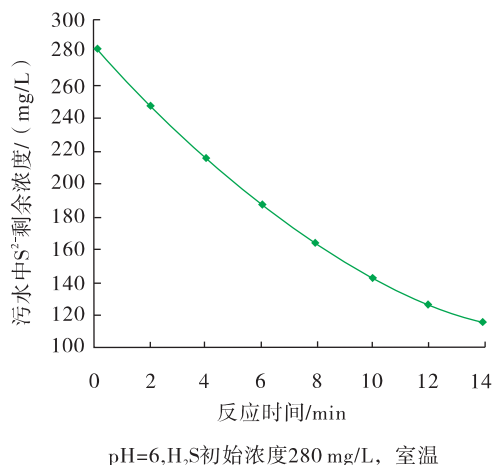


图 6 NaNO_2 脱硫效果

2.2 NaClO 连续脱硫试验

根据以上试验结果, 选择 NaClO 作为普光气田水脱硫的药剂。脱硫过程采用图 1 所示流程。水样中 H_2S 含量均为 300 mg/L, 污水在脱硫反应器中停留时间约为 4 min。试验结果表明: 由于混合过程的非理想

性, 导致连续脱硫效果低于间歇式脱硫效果, 但适当加大 NaClO 含量则仍可达到理想的结果, 见图 7。

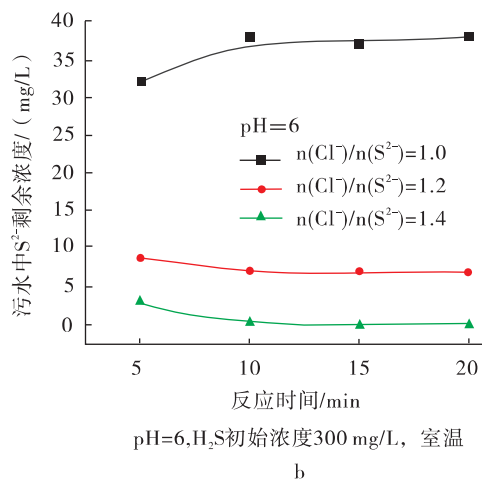
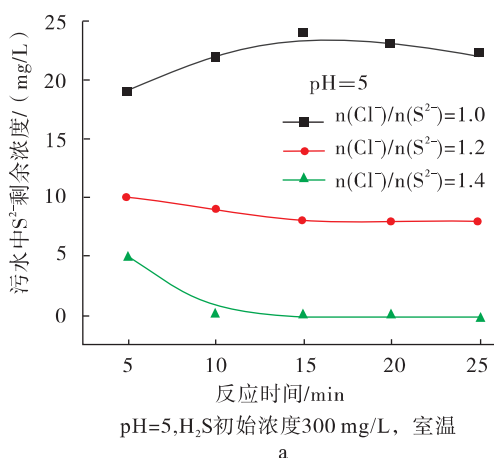


图 7 NaClO 连续流动脱硫结果

由图 7 可知, 当 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{S}^{2-}) = 1.4/1$, 加入 NaClO , 可使水样中 H_2S 残留量小于 1 mg/L, 且水样 pH 值较低时脱硫效果更好; 连续混合脱硫结果可在 10~15 min 后达到稳定。

2.3 普光高含硫气田水脱硫处理方案

根据研究结果, 污水中所含 H_2S 可用 NaClO 脱除, 为达到理想的脱除效果, 需保持 $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S}) > 1.4/1$, 但此过程将导致处理后水中氯离子含量升高, 并增加污水的腐蚀性, 为了达到脱除 H_2S 并降低水样腐蚀性的目的, 提出两种可行性处理方案:

◆ 工艺方案一 以 $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S}) = 1/1$, 加入 NaClO , 并加入浓度为 50 mg/L 的 ZnSO_4 , 以消除残余 H_2S , 用 NaOH 调节水样至 $\text{pH}=7$, 该方案可使水样中残留 H_2S 低于 1 mg/L, 达到脱除 H_2S 的目标。

◆ 工艺方案二 以 $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S}) = 1.4/1$, 加入 NaClO 使残余 H_2S 含量低于 1 mg/L, 加入过量

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消除过量 NaClO , 用 NaOH 调节水样至 $\text{pH}=7$, 该方案也可达到脱除 H_2S 的目标。

两种方案所处理水样的腐蚀性测试结果见图 8。

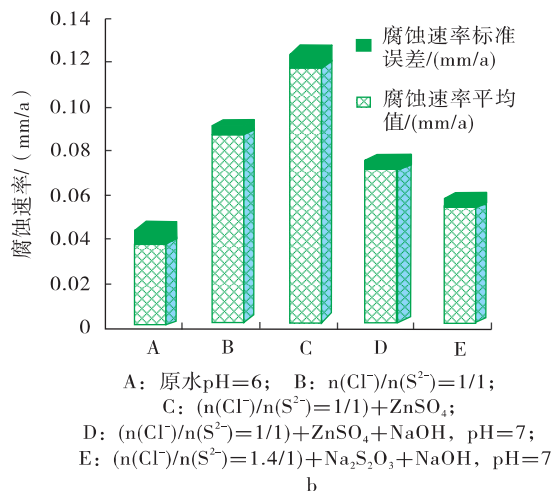
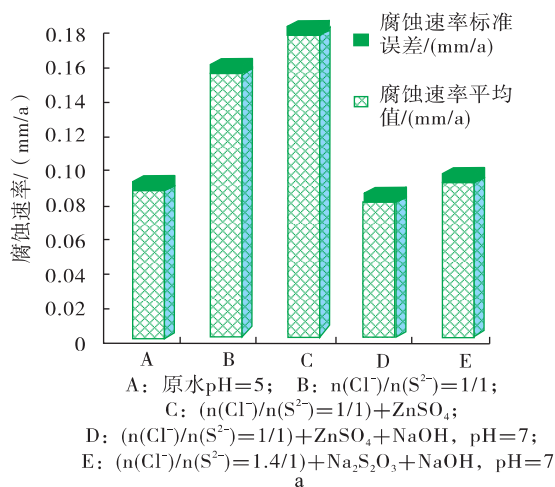


图 8 水样腐蚀性测试结果

硫离子可与测试污水腐蚀性的挂片生成难溶的金属硫化物, 腐蚀性较小。随着脱硫剂的应用, 溶液中硫离子含量上升, 腐蚀速率也随之上升; 当调节溶液至中性时, 溶液中酸量下降, 腐蚀率也随之下降。脱硫后检测腐蚀性水样的腐蚀性与原水中所含的酸量有关, pH 值较低时即使在中和后也会导致溶液中的离子含量较高, 使水样的腐蚀性提高。试验结果

表明: 当原水 $\text{pH}=6$ 时, 工艺方案一和二所得到的处理后水样腐蚀性均可达到 SY/T 5329-94《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》, 而原水 $\text{pH}=5$ 时, 两种工艺方案所处理的水样腐蚀性均略高于油气田回注水质要求, 因此需要加入缓蚀剂以减轻腐蚀。

3 结 论

◆ 通过对普光气田水样的脱硫试验研究, 表明 NaClO 、 ClO_2 、 ZnSO_4 以及 NaNO_2 均可有效脱除气田水中的 H_2S , 其中 NaClO 的综合性能最佳。

◆ 使用 NaClO 作为氧化剂脱除污水中 H_2S 时, $n(\text{NaClO})/n(\text{H}_2\text{S}) > 1.4/1$, 对于 H_2S 浓度 300 mg/L 的气田水可以将 H_2S 含量降至 1 mg/L 以下, 达到保护环境和操作人员生产安全的目的, 过量的 NaClO 可添加过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加以消除。

◆ 提出了两种处理含 H_2S 采出水的处理方案, 两种方案均可达到使 H_2S 残留量低于 1 mg/L 的目标, 且成本均较低; 若处理后污水需要外排, 推荐使用 $\text{NaClO} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$ 组合处理方式; 处理后的污水腐蚀性取决于采出水原水 pH 值, 当原水 pH 值较低时, 若处理后水回灌, 可添加缓蚀剂以减轻腐蚀。

参 考 文 献

- [1] 朱权云. 特高含硫化氢油气田水脱除硫化氢的研究[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(4): 11-14.
- [2] Ke Tang, Li-juan Song, Lin-hai Duan, et al. Deep Desulfurization by Selective Adsorption on a Heteroatoms Zeolite Prepared by Secondary Synthesis[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 89(1): 1-6.
- [3] 朱权云. 高含硫气田水脱硫处理研究[J]. 石油与天然气化工, 1993, 22(1): 57-62.
- [4] 张宝贵, 韩梅. 次氯酸钠法处理硫化物恶臭污水[J]. 城市环境与城市生态, 1995, 8(2): 8-9.
- [5] 徐文杰, 赵力成. ClO_2 改善地层注水效果分析[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25(B08): 13-14.
- [6] 索伟权. 一步法脱除气流中的硫化氢(H_2S) [J]. 国外油田工程, 1989(4): 51-56.

(收稿日期 2012-03-12)

(编辑 袁立凡)

广 告 索 引

中国石油吉林油田公司
会 讯
诺维信生物公司
“石油与环保”摄影作品展

封 二
中 插
封 三
封 四