

# 川西压返液产生硫化氢原因及预防措施研究

牟星洁 (中石化西南石油工程有限公司井下作业分公司, 四川 德阳 618000)

**摘要:** 川西中浅层压返液在现场储存过程中产生了硫化氢, 对人员和设备安全造成了威胁。但由于压返液中添加剂多, 成分复杂, 现场工况参数繁多且变化范围较大, 压返液中产生硫化氢的原因暂不明确。针对这一现状, 结合现场工况条件及前期压返液、压裂液的对比实验结果, 研究确定了压返液中硫元素的来源、压返液产生硫化氢的机理, 明确了川西中浅层产生硫化氢的条件, 并制定了川西压返液合理的拉运制度及压返液产生硫化氢的预防处理措施, 为抑制川西中浅层压返液产生硫化氢, 保障川西中浅层开发投产顺利运行提供了支持。

**关键词:** 川西; 中浅层; 压返液; 硫化氢

## 0 引言

由于川西中浅层压返液中产生了硫化氢气体, 而川西中浅层储层为砂岩储层, 储层中未含硫化氢, 且压裂液组成体系复杂, 压返液流经地层及储层的温度条件多变, 因此, 压返液中硫化氢的产生机理及其影响因素尚未明确。

为了保障生产人员的安全, 降低硫化氢对设备和环境的污染, 急需对压返液中硫化氢产生的原因、机理进行深入研究分析, 并制定科学合理的预防措施。

### 1 川西压返液储存状况及硫化氢产生条件统计分析

对川西各井的压返液拉运制度、压返液产生硫化氢的情况及产生硫化氢的工况参数进行统计, 总结川西中浅层压返液产生硫化氢的条件。

由表 1 可知, 压返液储存时间超过 7 天, pH 值为 7, 储存温度在 21~45℃ 时有硫化氢产生。

### 2 川西压返液产生硫化氢机理分析研究

针对川西中浅层压返液产生硫化氢的实际情况, 从硫元素的来源、硫化氢形成机理等方面, 对川西中浅层压返液产生硫化氢的机理进行分析。

#### 2.1 硫元素来源分析

由于川西中浅层储层不含硫, 地层水中 S 元素含量也可忽略不计, 压返液中检测到的明显硫化氢的硫元素只能由入井液体引入。因此, 对各类入井液体进行调研分析, 初步确定硫元素的来源。

由表 2 可知, 如果采用氧化剂破胶则会含有过硫酸铵, 引入硫元素。

##### 2.1.1 压裂返排液组分定性分析

川西地区普遍采用植物胶水基压裂液体系, 压裂液主要包括羟丙基瓜胶、助排剂、过硫酸铵破胶剂等成分。其中破胶剂的主要成分为过硫酸铵强氧化剂, 在储层温度下将高分子长链网状结构降解为短链结构, 实现高粘冻胶压裂液破胶水化, 便于压裂液的快速返排。压裂液返排液在返出地面后除一部分添加剂吸附到储层表面上外, 仍有一大部分添加剂残留在压裂液返排液中。

##### 2.1.2 压裂返排液组分定量分析

由于压裂施工中为了使胍胶压裂液冻胶在地层中顺

利破胶, 一般会加入过量的过硫酸铵, 所以返排液中一般会含有没反应完的残留过硫酸铵, 这些残留的过硫酸铵是返排液产生硫化氢的硫元素来源, 因此, 在为了预防压返液在储存过程中产生硫化氢, 须明确压返液中是否含有残留的过硫酸铵及其含量, 因此, 对川西中浅层压返液中过硫酸铵含量测定实验结果进行调研。

压裂返排液中过硫酸铵浓度测定采用碘量法。将过量的 KI 固体加入到破胶返排液中, KI 会与破胶液中未分解的过硫酸铵反应生成 I<sub>2</sub>, 再加入淀粉溶液之后, 便会呈现出蓝色; 若不含过硫酸铵, 溶液就不会变色。KI 与过硫酸铵的反应方程式如下:



具体实验方法如下: 选用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液为滴定剂, 0.5g/l 的淀粉溶液为滴定指示剂, 加入 KI 和冰乙酸, 通过显色反应来判断滴定终点, 从而计算返排液中残余的过硫酸铵有效含量。针对 SF17 井压裂施工结束后的前段返排液进行了残余过胺浓度滴定, 结果如表 3 所示, 反排液当中含有浓度为 59ppm 的过硫酸铵, 并且过硫酸铵随着时间的延长浓度持续下降。

分别选取 XS23-19 井等 5 口井的返排液进行过硫酸铵含量滴定, 结果如表 4 所示。

从表 3、表 4 可知: 川西地区压裂返排液当中的残余过硫酸铵浓度一般在 60ppm-120ppm 左右, 若残留的过硫酸铵均反应生成硫化氢, 则可在压返液储存过程中检测到有明显的硫化氢生成。

#### 2.2 硫化氢形成机理分析

国内外学者普遍认可的压返液中硫化氢的形成机理可以分为三大类: 生物成因 (又可分为微生物腐烂成因和硫酸盐还原菌还原成因)、热化学成因 (又可分为硫酸盐热化学还原成因和不稳定含硫化合物热化学分解成因) 和岩浆成因<sup>[1]</sup>。

由表 5 可初步确定硫酸盐还原菌是川西中浅层压返液产生硫化氢的原因。

为了进一步验证硫酸盐还原菌是否通过还原 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 产生了 H<sub>2</sub>S, 前期对现场压返液已生成硫化氢井 (JS320-2 井) 压裂液用水和未生产硫化氢井 (ZJ119 井) 压裂液用水进行硫酸盐还原菌检测。同时, 对已生成硫化氢的

压返液水样及实验室自配该井所用压裂液破胶后的水样进行了水样分析 (XP301-4 井), 实验结果如图 1、2 所示。

### 2.2.1 压返液水样分析

对 XP301-4 井压返液水样进行了检测分析, 两次检测  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 271mg/L、887mg/L, 实验室自配压裂液破胶后水样实验结果为 648mg/L。实验结果表明压返液和压裂液破胶后水样中均有浓度较高的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。通过查阅 JS324HF 井、FX3 井、ZX37 井等川西中浅井地层水样分析结果, 川西中浅井地层水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度很低,

有的甚至在稀释 1000 倍后, 未监测到该离子浓度。而压返液中  $\text{SO}_4^{2-}$  明显偏高, 说明压返液中破胶剂破胶后, 分解成为硫酸盐, 为硫酸盐还原菌生成硫化氢提供了反应条件。

### 2.2.2 硫酸盐还原菌 (SRB) 检测实验

对现场压返液已生成硫化氢井 (JS320-2 井) 压裂液用水和未产生硫化氢井 (ZJ119 井) 压裂液用水进行硫酸盐还原菌检测。实验温度 27℃, 实验结果为未产生硫化氢的 ZJ119 井压裂液用水里面 SRB 浓度 20 个 /mL, 与常规水中细菌个数基本相符, 而产生硫化氢的 JS320-

表 1 川西中浅井产生压返液情况统计表

井号	层位	压返液排出日期	压返液排出时是否有硫化氢	压返液储存温度 (°C)	储存过程中是否产生硫化氢	硫化氢产生日期	压返液拉运日期	pH 值
JS327-2HF	J <sub>2x</sub>	2020.09.23	否	29	否	/	2020.09.26	6
JS215HF	J <sub>2x</sub>	8.27	否	55	否		8.29-9.5	8
ZJ117-3HF	J <sub>2x</sub>	9.1	否	57	否		9.2-9.27	8
JS33-59 井	J <sub>1z</sub> <sup>4</sup>	9.14	否	63	否		9.16-9.27	9
JS321-2HF	J <sub>2x</sub>	5.29	否	45	是	6.22	6.27-6.28	7
XP254	J <sub>3p</sub>	6.22	否	42	是	7.4	7.16	7
X506 井	TX <sub>5</sub> <sup>9-3</sup>	2020.4.28	否	平均温度 21	是	2020.5.16	2020.6.20	
XP301-6 井	JP <sub>1</sub> <sup>5</sup> 、JP <sub>2</sub> <sup>4</sup>	2020.6.21	否	平均温度 26	是	2020.6.25	2020.8.3	
XP302	JP <sub>1</sub> <sup>5</sup>	2020.7.11	否	平均温度 26	是	2020.7.15	2020.9.6	

表 2 硫元素来源分析

硫元素潜在来源	是否含有硫元素	备注
配制用水	×	极少可忽略
稠化剂	×	羟丙基胍胶
破胶剂	√	含过硫酸铵
交联剂	—	不确定
其他有机物	—	不确定
地层流体	—	极少可忽略

表 3 SF17 井现场前段返排液滴定

放置时间 (h)	6	20	44	68
过硫酸胺含量 (ppm)	59	59	43.4	35.7

表 4 不同井返排液残留过胺浓度滴定结果

井号	XS23-19 井	SF17 井	SF19 井	MP23-1 井	SF101-1 井
过胺含量 (ppm)	81.2	59	94.2	73.9	121.7

表 5 川西压返液产生硫化氢原因分析

H <sub>2</sub> S 产生原因	必要条件	川西工况	与川西工况情况是否符合
含硫有机物热化学分解	产生硫化氢的含量低, 规模小, 难以大规模运移	压返液从井口返出时未发现 H <sub>2</sub> S, 储存一段时间后能明显检测到 H <sub>2</sub> S 生成	×
硫酸盐还原菌异化还原	H <sub>2</sub> S 浓度不能过高, 温度不能超过 85℃, 缺氧环境	储层不含 H <sub>2</sub> S, 蓬莱镇组温度为 40~50℃, 其他储层温度为 70~80℃, 油气井为缺氧环境, 压返液储罐由于通风受限, 也形成了缺氧环境	基本符合
硫酸盐热化学还原作用	120℃ 是发生反应的最低温度	储层温度及排出地层后的储存温度均低于 120℃	×
不稳定含硫有机化合物的热化学分解	一般情况下, 160℃ 是发生反应的最低温度	储层温度及排出地层后的储存温度均低于 120℃	×
酸化	酸液与岩石发生反应产生 H <sub>2</sub> S	压返液排出地层时未检测到硫化氢, 说明酸液未与岩石反应生成硫化氢	×

表 6 压返液储运技术要求

返排液类型	季节	液体类型	放置时间
胍胶压返液	春、秋、冬 (10 月 - 次年 5 月)	净化后返排液	≤ 7
	夏 (6 月 - 9 月)	净化后返排液	≤ 4
降阻水压返液	春、秋、冬 (10 月 - 次年 5 月)	净化后返排液	≤ 15
	夏 (6 月 - 9 月)	净化后返排液	≤ 10

2井压裂液用水里面SRB浓度为150个/mL,浓度显著增加。

基于以上分析可知,硫酸盐还原菌(SRB)是现场压返液中生成硫化氢的主要原因。

硫酸盐还原菌生成硫化氢的作用机理为各种有机质或烃类(各种CH化合物)作为硫酸盐还原菌还原硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐及元素硫的给氢体,在异化还原反应过程中直接生成硫化氢气体。

根据SRB细菌培养实验结果显示,温度27℃下水样中会在5-14天左右,就会发现SRB细菌活跃。因此,现场压返液返排后未及时处理,放置在放喷罐内继续储层,理论上为SRB细菌繁殖提供了时间,同时,如果压返液本来就含有SRB细菌的情况下,也为硫化氢生产提供了反应时间。

2.3.3 反应物

川西用压裂液配方为瓜胶压裂液体系,破胶采用过硫酸铵。刚好满足SRB生成硫化氢的两个必要条件。

2.4 压返液产生硫化氢针对性预防处理措施

2.4.1 及时拉运

考虑到各个季节的温度变化,压返液放置时间要求如表6所示。

备注:①储液罐须保持清洁;②储存前需加入杀菌剂;③如出现复杂情况,由各方共同协商处理。

2.4.2 改变盐度

在压返液中加入盐水使溶液中NaCl浓度达到3%左右。

2.4.3 定期检测硫化氢含量

若压返液需在现场长期储存,则需向压返液加入相关试剂以避免硫化氢产生,为了防止在压返液处理过程中产生危险,应配备专门的工作人员对井场内压返液储罐中H<sub>2</sub>S的产生情况进行定期检测,保证储液罐内的硫化氢浓度在50mg/m<sup>3</sup>以下,以防止偶尔出现高浓度硫化氢的聚集,对人体及设备构成严重伤害。

2.4.4 添加石灰提高套管内的pH值

在储罐内添加少量的石灰以提高储罐内的pH值至9以上,限制硫酸盐还原菌的生长,减少硫化氢的生成量。

2.4.5 采用化学杀菌剂和抑菌剂

采用醛类、有机硫类杀菌剂(异噻唑酮林)、季铵盐类等常用SRB杀菌剂<sup>[2]</sup>。

3 结论

①压返液中的硫化氢由压裂液中的S元素和硫酸盐还原菌共同作用产生,硫化氢中的S元素来自于压裂液中的添加剂,硫酸盐还原菌将SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S还原生成S<sup>2-</sup>,从而形成H<sub>2</sub>S;②结合川西压返液现场储存工况及其产生硫化氢的机理,制定6点预防措施:a.尽快拉运压返液;b.加入盐水,使压返液中NaCl浓度达到3%以上;c.定期检测硫化氢含量;d.在储罐内加入生石灰将pH值提高到9以上;e.利用反硝化作用抑制SRB生长;f.加入醛类、异噻唑酮类、季铵盐类等常用SRB杀菌剂。

参考文献:

[1] 陈童.东胜油区硫化氢形成机理及影响因素研究[D].北京:中国石油大学,2011.  
[2] 谷国栋.油田采出液SRB生长特性及抑制方法研究[D].北京:东北石油大学,2015.

测试数据/结果

序号	测试项目	单位	测试结果	检出限	测试方法
1	Li	mg/L	118	/	HJ 776-2015
2	Na	mg/L	1620	/	
3	K	mg/L	939	/	
4	Mg	mg/L	21.8	/	
5	Ca	mg/L	726	/	
6	S	mg/L	122	/	HJ 535-2009
7	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	未检出	2.5	
8	F	mg/L	63.5	/	
9	Cl	mg/L	4204	/	
10	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
11	Br	mg/L	未检出	5	HJ 84-2016
12	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	271	/	
13	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
14	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	未检出	5	
15	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
16	pH	/	5.98	/	GB 4920-1986

备注:经客户同意,“HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>”项目测试方法参考HJ 84-2016,结果仅供参考。

测试报告

Report No. \_\_\_\_\_

客户: \_\_\_\_\_

样品名称: 水

型号/规格: XP301-4 全孔; 棕色瓶

出厂编号: \_\_\_\_\_

制造单位: \_\_\_\_\_

批准人: \_\_\_\_\_

检验员: \_\_\_\_\_

测试员: \_\_\_\_\_

测试日期: 年 月 日

Test Date Year Month Day

中国合格评定国家认可委员会(CMA) 认证证书 No. L10993 检测电话: 028-84640331 84640310  
China National Accreditation Service for Conformity Assessment 检测电话: 028-84640320  
Address: No. 51 Guowuyuan Road Chengde Sichuan PR. China 邮编: 610001  
传真: 028-84640498 电子邮箱: kfy@cnca.com.cn

图1 XP301-4井压返液水样检测(先)

测试数据/结果

序号	测试项目	单位	测试结果	检出限	测试方法
1	Li	mg/L	33.9	/	HJ 776-2015
2	Na	mg/L	1188	/	
3	K	mg/L	189	/	
4	Mg	mg/L	14.7	/	
5	Ca	mg/L	86.3	/	
6	S	mg/L	303	/	HJ 535-2009
7	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	未检出	2.5	
8	F	mg/L	133	/	
9	Cl	mg/L	382.8	/	
10	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
11	Br	mg/L	未检出	5	HJ 84-2016
12	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	887	/	
13	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
14	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	未检出	5	
15	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	未检出	5	
16	pH	/	6.62	/	GB 4920-1986

备注:经客户同意,“HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>”项目测试方法参考HJ 84-2016,结果仅供参考。  
—以下空白—

测试报告

Report No. \_\_\_\_\_

客户: \_\_\_\_\_

样品名称: 水

型号/规格: XP301-4 全孔; 棕色瓶

出厂编号: \_\_\_\_\_

制造单位: \_\_\_\_\_

批准人: \_\_\_\_\_

检验员: \_\_\_\_\_

测试员: \_\_\_\_\_

测试日期: 年 月 日

Test Date Year Month Day

中国合格评定国家认可委员会(CMA) 认证证书 No. L10993 检测电话: 028-84640331 84640310  
China National Accreditation Service for Conformity Assessment 检测电话: 028-84640320  
Address: No. 51 Guowuyuan Road Chengde Sichuan PR. China 邮编: 610001  
传真: 028-84640498 电子邮箱: kfy@cnca.com.cn

图2 XP301-4井压返液水样检测(后)

2.3 川西中浅井压返液产生硫化氢条件分析

2.3.1 温度

川西中浅层蓬莱镇温度45℃左右、沙溪庙温度80℃左右,室外温度夏季25-37℃,放喷罐内温度预计25-50℃。根据SRB存活温度条件,蓬莱镇压裂液即使地层水中含有硫酸盐还原菌,进入地层反应后,压返液中SRB细菌还可能继续存活。返排液返排至放喷池或放喷罐中继续储层,地面温度(25-50℃)为SRB细菌提供了有利的生存或繁殖条件。

2.3.2 时间

从现场监测情况发现,现场产生硫化氢的压返液通常会储存10~20天,在第5~7天就会有明显的硫化氢产