

# 川西高含硫气井测试返排液环保处理技术

龙刚<sup>1</sup>, 伍强<sup>2</sup>, 李洪波<sup>2</sup>

1. 中石化西南油气分公司新场联谊公司 四川德阳 618000
2. 中石化西南油气分公司石油工程技术研究院 四川德阳 618000

通讯作者: E-mail: 634965966@qq.com

项目支持: 国家重大专项“超深层高含硫气田水平井高产稳产工艺技术研究”(2016ZX05017005-003)

引用: 龙刚, 伍强, 李洪波. 川西高含硫气井测试返排液环保处理技术[J]. 油气井测试, 2023, 32(1): 16-21.

Cite: LONG Gang, WU Qiang, LI Hongbo. Study on environmental protection treatment technology of test flowback fluid in high sulfur gas wells in Western Sichuan[J]. Well Testing, 2023, 32(1): 16-21.

**摘要** 针对川西海相彭州气田完井测试放喷期间返排的残酸液体受放喷口高温烘烤挥发影响周边人居环境问题, 通过现场取样, 开展返排液有毒有害物质成份分析, 开展中和药剂优选与研发, 优选出碱液中和残酸、复配了醇类与醛类通过缩合反应得到的具有较强亲电子效应的六元杂环化合物, 达到除去硫化物的目的; 引进密封排水系统, 优化设计放喷排水流程与密闭排水系统组合流程, 配套设计动态叶片式混合器、带 45°角档板的注入头, 形成了一套适合于川西海相酸化后返排液环保处理流程, 并在 PZ6-2D、PZ8-5D 等多口井应用, 成功控制返排液 pH 值大于 7, H<sub>2</sub>S 浓度低于 10 ppm, 达到拉运标准。该套环保处理技术为彭州海相气田环保开发提供了重要的技术支撑。

**关键词** 彭州气田; 高含硫气井; 完井测试; 残酸液体; 密闭排水系统; 动态叶片式混合器; pH 值; 环境保护

中图分类号: TE357 文献标识码: B DOI: 10.19680/j.cnki.1004-4388.2023.01.003

## Study on environmental protection treatment technology of test flowback fluid in high sulfur gas wells in Western Sichuan

LONG Gang<sup>1</sup>, WU Qiang<sup>2</sup>, LI Hongbo<sup>2</sup>

1. Xinchang Fellowship Company of Sinopec Southwest Oil & Gas Branch, Deyang, Sichuan 618000, China
2. Petroleum Engineering Technology Research Institute of Sinopec Southwest Oil & Gas Branch, Deyang, Sichuan 618000, China

**Abstract:** In view of the problem that the residual acid liquid returned during the well completion test blowout of marine Pengzhou gas field in Western Sichuan is volatilized by the high-temperature baking at the blowout outlet and affects the surrounding residential environment, through on-site sampling, carry out the analysis of toxic and harmful substances in the backflow liquid, and carry out the optimization and research and development of neutralizing agents after mastering the harmful components, so as to optimize the alkaline solution to neutralize the residual acid. Six membered heterocyclic compounds with strong electrophilic effect obtained by condensation reaction of alcohols and aldehydes were compounded to remove sulfide; The sealed liquid drainage system was introduced, the combined flow of blowout liquid drainage process and closed liquid drainage system was optimized, and the dynamic vane mixer and injection head with 45° angle baffle were designed. A set of environmental protection treatment process suitable for the flowback liquid after marine acidification in Western Sichuan was formed and applied in PZ6-2d, PZ8-5d and other wells. The pH value of the flowback liquid was successfully controlled to be greater than 7 and the H<sub>2</sub>S concentration was lower than 10 ppm to meet the transportation standard. This set of environmental protection treatment technology provides important technical support for the environmental protection development of Pengzhou marine gas field.

**Keywords:** Pengzhou gas field; high sour gas well; well completion test; residual acid liquid; closed drainage system; dynamic vane mixer; pH value; environmental protection

对含硫气井放喷测试返排液的处理, 各气田根据所处的地理环境存在较大的差异。例如中石油新疆、与其合作的雪佛龙川东北罗家寨、壳牌江油

等海相井主要采用中石油广汉钻采院自研的一套在线除硫系统。该套密闭测试地面流程基本结构包括: 捕屑器+除砂器+二级管汇台+分离保温装置+

两相缓冲罐+真空除气器+密闭储备罐+火炬,通过在放喷流程中分别加注除硫剂、碱液对返排液中的硫化氢和残酸进行中和,达到在线除硫的目的;中石化普光气田位于四川达州,地处风化带裂隙水和构造裂隙,河流分布多,降雨量丰沛,具有大气降水、浅层地下水及地表水“三水”转化迅速的特点。含硫污水一旦失控,会进入河道,汇入后河,污染地表水及地上水,危害周围居民饮用水安全,恶化水质,破坏周围生态环境,因此对测试返排液采取了多级措施进行处理。采取的处理技术思路为:试气返排污水和渣泥清理同时进行,从而消除污水对环境的隐患。对污水采用高效脱硫剂脱硫处理,加硫酸铝、聚合氯化铝、片碱、聚丙烯酰胺等混凝处理,特效氧化剂深度降解处理,吸附过滤达标净化水就地排放<sup>[1-3]</sup>。

川西海相彭州气田位于川西平原,地势低洼,气井周围居民分布点多、面广;酸化后放喷测试期间,存在酸气很难扩散现象,影响周围人居环境,勘探初期采用“流程二级伴注+放喷口喷淋喷火”的措施起到了一定的作用,抑制了刺激性气味外散,但仍然存在中和效率低、环保处理流程不合理、主要以人工控制加注、成本高浪费大等问题。为贯彻能源企业绿色发展理念,加快建设“清洁、高效、低碳、循环”的绿色企业,针对酸化放喷测试期间存在的环保问题,亟需开展高效低成本药剂优选、环保处理流程优化,以提高测试返排液环保处理效率。

## 1 川西海相气田返排液处理存在的问题

(1)人工控制泵车伴注药剂,无法及时针对返排液 pH 值调整加注量,存在少量或者过量加注问题;

(2)由于气液管线未分离,直接放喷,且放喷口点火筒类型全部一致,放喷时液体及气体均是朝上或斜向上喷出,无天然气时被喷火装置烘烤大量蒸发,有天然气点燃时残酸更是大量蒸发,导致有毒气体和固体粉末随风飘散引起周围人畜不适;

(3)喷淋采用碱液喷淋,未达到降低异味目的,喷淋碱液被喷火装置或天然气火炬烘烤烤干形成白色粉末随风飘散,这些固体粉末吸入呼吸道产生不适;

(4)加注的药剂直接泵入放喷管线,药剂与返排液体未进行充分混合,处理效率低。

## 2 返排液环保处理技术

针对目前返排液处理存在的问题,开展了返排液有毒有害物质成份分析,优选中和残液药剂种类及浓度;为防止液体高温挥发,开井初期即过分离器,气液管线分离,气体至放喷口燃烧,液体进入回收液罐群;为提高药剂有效使用率,采用在线检测 pH 值,通过 pH 值大小自动调节加注药剂量<sup>[4-11]</sup>。

### 2.1 返排液中和药剂研制与优选

#### (1)现场有毒有害物质分析

取现场样品分析,主要包括:返排残液中含有 3%~5%的残酸、高浓度的氯化钙、氯化镁、氯化钠等固体盐类、酸岩反应生成的大量硫化氢,缓蚀剂中的丙炔醇及其衍生物,甲醇,苯乙酮等,以及放喷口燃烧后产生的 SO<sub>2</sub>。

#### (2)残酸中和药剂优选

以化学反应后不产生次生伤害物质为前提,优选残酸中和药剂为碱液,碱液与残酸反应式:  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;同时考虑碱液不同浓度受温度影响容易结晶现象,结合现场四季温度,优选碱液浓度为 30%~40%,见表 1。

表 1 氢氧化钠溶液结晶浓度与温度对照表			
Table 1 table of crystallization concentration and temperature of sodium hydroxide solution			
浓度/%	温度/℃	浓度/%	温度/℃
5.78	-5.30	42.28	14.0
10.03	-10.30	44.22	10.7
14.11	-17.20	45.60	5.0
18.17	-25.20	49.11	10.3
21.10	-23.20	50.80	12.3
23.97	-19.50	51.70	18.0
25.47	-12.60	56.40	40.3
30.38	1.60	62.15	57.9
32.97	7.00	66.45	63.2
38.83	15.50	68.49	64.3

#### (3)除硫剂复配

由于受现场条件限制,目前现场除硫仅能中和液体中的 H<sub>2</sub>S,对纯天然气的 H<sub>2</sub>S 无效,需至放喷口燃烧,针对该类液体除硫剂开展了复配并进行实内实验评价。

实验原理:盐酸与硫化钠溶液反应能生成硫化氢,在硫化钠溶液中加入盐酸,对比加入除硫剂前后产生的硫化氢量,评价除硫剂效果。其实验装置见图 1。

#### 实验步骤:

①在 1 000 mL 清水中加入 100 g 硫化钠,得到

硫化钠溶液。

②取 5 mL 硫化钠溶液, 分别依次加入清水 100 mL、200 mL、300 mL、400 mL, 测定稀释后硫化钠溶液的硫化物含量, 稀释 80 倍后硫化钠溶液中硫化物含量为 300 mg/L。

③加入不同配方的除硫剂到硫化钠原溶液中, 对比加入前后硫化物的含量。



图 1 实验装置图  
Fig. 1 Experimental device diagram

在 1 000 mL 水中加入 100 g 硫化钠得到硫化钠溶液, 取 5 mL 硫化钠溶液, 用 400 mL 水稀释后测得硫化钠溶液硫化物含量约为 4~4.5 mg/L, 原硫化钠溶液硫化物含量约为 320~350 mg/L。同时, 在稀释后的硫化钠溶液中加入盐酸, 有大量硫化氢气体生成, 空气中检测浓度为 30 ppm。参考含硫气井测试返排时除硫剂加量为 5%, 在硫化钠原溶液中分别加入 5% 不同配方的除硫剂, 再次检测溶液中的硫化物含量分别有明显降低, 其中配方 A 效果最好, 加入盐酸后无硫化氢气体生成, 证实硫离子去除比较彻底, 其评价结果分别见图 2 和表 2。

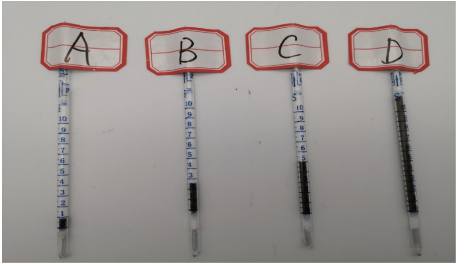


图 2 评价结果  
Fig. 2 Evaluation results

表 2 不同种类除硫剂性能评价  
Table 2 Performance evaluation of different sulfur removal agents

序号	样品	硫化物浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		除硫效率/ %	药剂加量/ %
		反应前	反应后		
1	配方 A	350	3	99.14	5
2	配方 B	350	8	97.71	5
3	配方 C	350	15	95.71	5
4	配方 D	350	40	88.57	5

因此, 通过实验评价优选了配方 A-主要成份 1, 3, 5-三(2-羟乙基)-六氢均三嗪, 浓度大于 50%, 该除硫剂属于弱碱性, 只能与液体中的 H<sub>2</sub>S 反应, 且酸性条件下会降低其除硫效率, 现场使用过程中, 需先添加碱液使液体 pH 值大于 7 后, 再添加除硫剂。

2.2 返排液环保处理流程设计

为防止液体进入放喷口受高温蒸发, 将气液管线分离, 液体不进放喷池, 单独设置一空地放置回收液罐群, 采用密闭排液加注系统配合放喷测试流程, 在线检测 pH 值、H<sub>2</sub>S, 根据检测值调整加注药剂量。

密封排液加注装置由 PLC 控制系统、加注系统、混合系统、在线检测系统四部份组成, 密封系统结构如图 3。

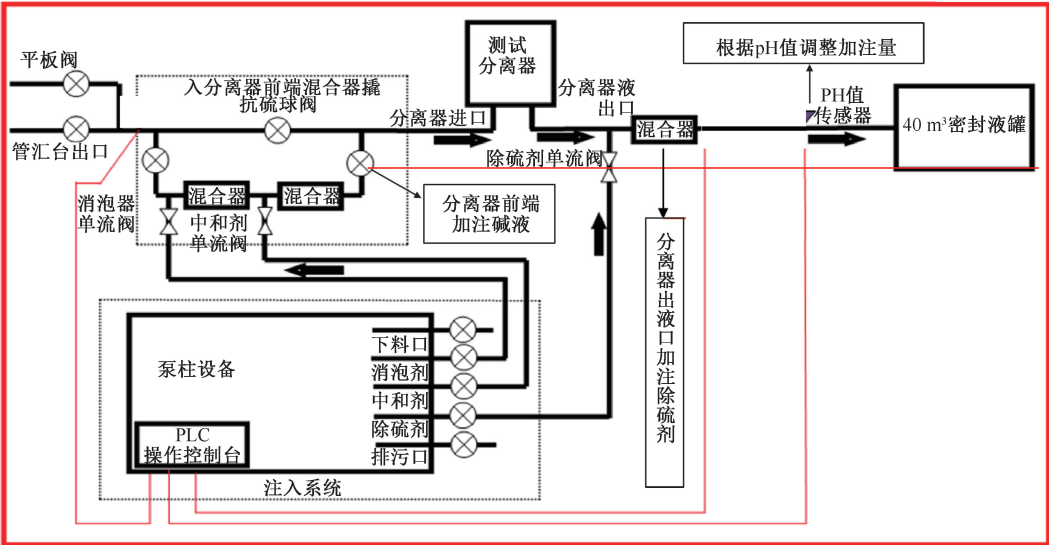


图 3 密封排液系统  
Fig. 3 Sealing drainage system

根据密封排液系统结构,结合放喷测试流程,设计了川西海相气井酸化后返排液环保处理放喷流程:密封排液装置加注管线在分离器入口与二级流程之间串连两套混合器,可同时满足加注碱性及消泡剂,分离器出口安装一套加注除硫剂的混合器,混合器后端增加 pH 值保护套,分离器出液管线经中和后直接上返排液罐,气体进入主放喷池燃烧,放喷池喷淋采用清水喷淋<sup>[12-16]</sup>。

2.3 返混合器结构优化设计

常规静态混合器混合方式单一,主要以流体自身流动穿过叶片形成涡流,达到中和的目的,虽然工具简单,但由于工具长度有限,药剂与返排液混合器时间短,中和效率低,因此开展动态混合器设计,在混合器有限的长度内提高混合效率,常规静态混合器结构如图 4。

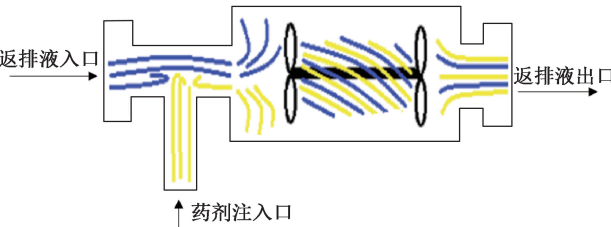


图 4 混合器结构  
Fig. 4 Mixer structure

针对传统静态混合器存在的问题,优化设计了动态叶片式混合器(见图 5)。动态混合器结构由外筒、两个旋转轴承(扇叶结构)、单组叶片、中轴、注入头(含挡板)五部分组成;工作原理:返排液与药剂同时进入混合器,冲击旋转轴承,旋转轴承在滚珠带动下,中轴连动,带动叶片与液体同时混合旋转以提高混合效率。

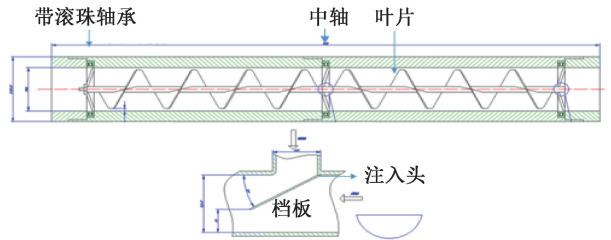


图 5 动态混合器结构  
Fig. 5 Structure of dynamic mixer

通过有限元软件对动态混合器最优尺寸进行了模拟(见图 6、图 7、图 8)。

相关计算参数如下。

固定参数:

- (1)管道外径 139.07 mm,内径 93 mm,长 1 000 mm;

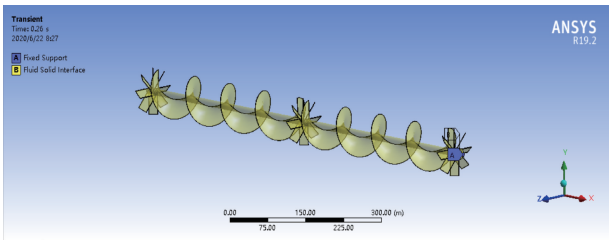


图 6 建立内部叶片模型  
Fig. 6 Establishment of internal blade model

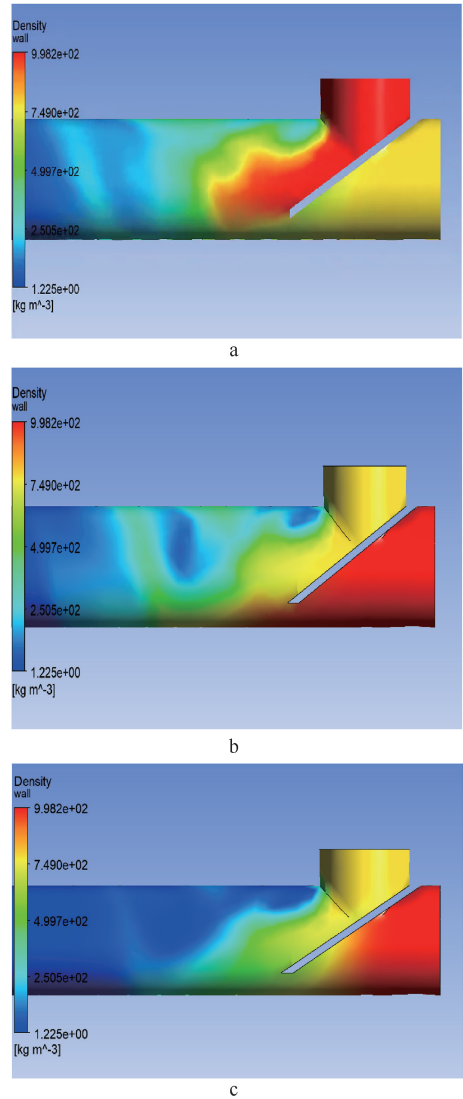


图 7 不同尺寸混合器模拟液体混合密度云图  
Fig. 7 Cloud diagram of simulated liquid mixing density of mixers with different sizes

- (2)混合器接头 200 mm,分支管道外径 89 mm,内径 76 mm,距平行管道中心高度 100 mm;
- (3)风扇叶片为 8 片,风扇叶片外径 42 mm,螺旋推进器外圈 90 mm,中间柱直径 12 mm,长度 830 mm;
- (4)挡板厚度 6 mm;



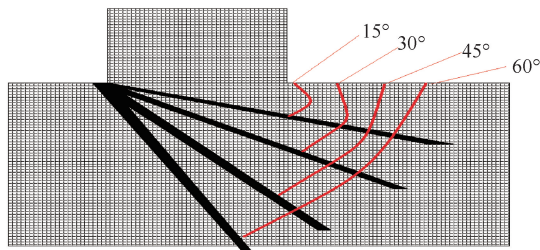


图8 不同挡板角度注入头示意图

Fig.8 Schematic diagram of injection head with different baffle angles

(5)注入液体:水和甲醇;进口速度:2 m/s。

可变参数:

挡板角度 15°,30°,45°,60°。

螺旋推进器螺距 75 mm,100 mm,125 mm。

通过模拟计算,确定出最优动态混合器加工尺寸为:混合器外径 139.7 mm,内径 93 mm,长 1 000 mm,混合器接头 200 mm,风扇叶片为 8 片,风扇叶片外径 42 mm,螺旋推进器外圈 90 mm,中间柱直径 12 mm,长度 830 mm,挡板厚度 6 mm,挡板角度 45°,螺旋推进器螺距 100 mm。

### 3 现场应用

目前返排液环保处理流程在 PZ4-2D、PZ7-1D、PZ6-2D、PZ8-5D 等井进行了成功应用,通过在线除硫系统实时加注除硫剂、碱液对井筒返排液进行中和,环境检测井场 100 m 以外检测到 SO<sub>2</sub> 浓度 0~4 ppm,H<sub>2</sub>S 浓度 0~3 ppm,都在环境标准允许范围内,表明优化改进的流程、加注顺序、药剂有效控制了返排液硫化氢浓度低于 5 ppm 及 pH 值大于 7,达到了及时拉运标准(见表 3)。

表3 应用井测试返排期间环境检测数据

Table 3 Environmental detection data during application well test flowback

序号	罐口 H <sub>2</sub> S 最大浓度/ ppm	罐口 液体 pH 值	井场 100 m 范围以外		
			SO <sub>2</sub> 最大 浓度/ppm	H <sub>2</sub> S 最大 浓度/ppm	HCl 最大 浓度/ppm
PZ3-4D 井	0	8	0	0	0
PZ6-2D 井	1	7	0	0	0
PZ6-4D 井	3	9	3	3	-
PZ5-2D 井	2	8	0	0	0
PZ4-5D 井	0	8	3	0	0
PZ4-4D 井	0	8	4	0	0
PZ5-4D 井	2	9	1	0	-

通过优化流程、优选药剂提高了返排液中和效率,相比前期泵车人工加注方式,单井降低了药剂的使用量,处理效率提高了 14%,7 口井累计减少药

剂使用量 35.7 t,碱液使用量 85.26 t,降低了污水二次处理量 5 454.09 m<sup>3</sup>。

### 4 结论

(1)通过取现场样品分析返排残液有毒有害物质,明确了川西海相酸化后返排液含有 3%~5%的残酸、高浓度的氯化钙、氯化镁、氯化钠等固体盐类、酸岩反应生成的大量硫化氢,缓蚀剂中的丙炔醇及其衍生物,甲醇,苯乙酮等,同时放喷口燃烧后产生的 SO<sub>2</sub>。

(2)通过实内实验评价,优选出氢氧化钠,浓度 30%~40%,用于中和残酸提高 pH 值;复配出六元杂环化合物,优选浓度大于 50%,可以达到除去硫化物的目的。

(3)优化设计的动态混合器及返排液环保处理放喷流程,在川西海相多口井应用取得良好效果,为川西海相气田环保开发提供了重要的技术支撑。

致谢:衷心感谢中石化西南油气分公司石油工程技术研究院与中石化西南油气分公司彭州(海相)项目部的领导及同事在论文编写过程中提供的帮助!

### 参考文献

- [1] 何恩鹏,曾小军,王雷,等. 试油测试期间含硫化氢原油除硫技术及应用[J]. 钻采工艺,2020,43(5):64-66.  
HE Enpeng, ZENG Xiaojun, WANG Lei, et al. Desulfurization technology and application of hydrogen sulfide crude oil during oil testing[J]. Drilling & Production Technology, 2020,43(5):64-66.
- [2] 胡钟琴,蒋龙军,刘大永. 川西海相三高深井完井测试难点及对策[J]. 油气井测试,2016,25(2):54-56.  
HU Zhongqin, JIANG Longjun, LIU Dayong. Well test difficulties and countermeasures for marine facies, three high and deep well completion in Chuan Xi[J]. Well Testing, 2016,25(2):54-56.
- [3] 姚华弟,何琳婧,何海. 高含硫气井残酸液处理技术研究[J]. 工艺用水与废水,2015,46(6):32-35.  
YAO Huadi, HE Linjing, HE Hai. A research on residual acid liquid treatment technology of high sulfur gas well[J]. Industrial Water & Wastewater, 2015,46(6):32-35.
- [4] 姚广聚,陈海龙,等. 国产 MCS 络合铁脱硫工艺在川西海相含硫气田的应用研究[J]. 石油与天然气化工,2015,44(5):7-11.  
YAO Guangju, CHEN Hailong, et al. Application research domestic MCS chelated iron desulfurization process in Western Sichuan marine sour gas reservoir[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2015,44(5):7-11.
- [5] 贾学钰. 川西海相酸性气井试气工艺技术[J]. 石油地质与工程,2014,28(4):129-131.

- JIA Xueyu. Gas testing technology for acid gas Wells in western Sichuan Marine facies [J]. Petroleum Geology and Engineering, 2014, 28(4): 129-131.
- [6] 叶军. 川西海相天然气勘探难点及对策[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 17-22.
- YE Jun. Challenges and solutions of marine gas exploration in west Sichuan basin [J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 17-22.
- [7] 景岷嘉, 陈兴明. 液体除硫剂与常规除硫剂性能对比的研究[J]. 石油化工应用, 2019, 38(3): 74-77.
- JING Minjia, CHEN Xingming. Research of performance comparisons between liquid sulfur elimination and conventional sulfur elimination [J]. Petrochemical Industry Application, 2019, 38(3): 74-77.
- [8] 张宗伟, 黄玉安, 黄迪, 等. 三嗪类除硫剂在气井撬装除硫装置中的应用[J]. 精细石油化工, 2019, 36(3): 6-9.
- ZHANG Zongwei, HUANG Yu'an, HUANG Di, et al. Research on a skid-mounted equipment for desulfurization of natural gas wellhead using triazine [J]. Speciality Petrochemicals, 2019, 36(3): 6-9.
- [9] 任源峰, 宋辉. 泵注法除硫装置在含硫气井试气过程中的应用[J]. 石油钻采工艺, 2011, 33(2): 133-136.
- REN Yuanfeng, SONG Hui. Application of pumping sulfur removing equipment in gas testing of wells with sulfurous gas [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2011, 33(2): 133-136.
- [10] 潘登. 含硫井排出液自动实时除硫技术[J]. 钻采工艺, 2015, 38(2): 98-100.
- PAN Deng. Wellbore fluid real-time sulphur removal technology [J]. Drilling & Production Technology, 2015, 38(2): 98-100.
- [11] 刘辉, 王川洪, 刘萍, 等. 用液态除硫剂代替固体脱硫剂进行脱硫的可行性分析[J]. 企业技术开发, 2015, 34(5): 163-165.
- LIU Hui, WANG Chuanhong, LIU Ping, et al. Feasibility analysis of Desulfurization using liquid desulfurizer instead of solid desulfurizer [J]. Technological Development of Enterprise, 2015, 34(5): 163-165.
- [12] 程航, 喻九阳, 汪威, 等. 三相混合器内部流场的数值模拟[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(2): 231-236.
- CHENG Hang, YU Jiuyang, WANG Wei, et al. Numerical simulation of internal flow field in three-phase mixer [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2020, 42(2): 231-236.
- [13] 李治建, 王建康, 甄一毫. 不同结构静态混合器内熔体流动及混合效果的数值模拟[J]. 塑料, 2020, 49(2): 119-112.
- LI Zhijian, WANG Jiankang, ZHEN Yihao. Numerical simulation of solution flow and mixing effect in static mixers with different structures [J]. Plastics, 2020, 49(2): 119-112.
- [14] 郭俊恒, 张金利, 张敏卿. 捷流式高剪切混合器的数值模拟[J]. 化学工程, 2019, 47(9): 59-64.
- GUO Junheng, ZHANG Jinli, ZHANG Minqing. Numerical simulation of jet-discharged high shear mixer [J]. Chemical Engineering (China), 2019, 47(9): 59-64.
- [15] 黄凤磊, 陈鹏, 王君豪, 等. 动态混合器内流动和混合特性的CFD模拟[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(5): 25-32.
- HUANG FengLei, CHEN Peng, WANG JunHao, et al. CFD simulation of flow and mixing characteristics in a dynamic mixer [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2018, 45(5): 25-32.
- [16] 张建伟, 刘思源, 冯颖, 等. 多喷嘴撞击流混合器径向流场数值模拟研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2017, (1): 50-55.
- ZHANG Jianwei, LIU Siyuan, FENG Ying, et al. Numerical simulation of radial flow field in multi-nozzle impinging stream reactor [J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2017, (1): 50-55.

编辑 刘振庆

**第一作者简介:**龙刚,男,1974年出生,高级工程师,油气井工程专业博士,现任四川德阳新场气田开发有限公司董事长、四川德阳联益石油勘探开发有限责任公司执行董事,长期从事低渗油气藏完井测试工作。电话:18683985554, Email:634965966@qq.com, 通信地址:四川省德阳市龙泉山北路298号石油工程技术研究院, 邮政编码:618000。