

文章编号: 1001- 6112(2008)02- 0200- 03

模拟硫化氢生成的热化学还原反应实验研究

代金友, 陈安定, 何顺利

(中国石油大学 石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘要: 为探讨硫化氢生成的热化学还原反应条件, 从鄂尔多斯盆地选取石膏、地层水和天然气样开展了模拟实验。实验在密闭的温压釜中进行, 多组实验结果表明: 热化学还原反应除需要石膏、烃类外, 还必须有地层水参与才能进行; 硫化氢生成量与反应温度、时间正相关; 硫化氢生成过程存在³⁴S 同位素分馏, 且温度越高分馏幅度越小。研究说明, 在石膏、烃类气体存在的前提下, 高温、密闭还原、有地层水是反应进行的必要条件。把握这 5 个条件是建立区域硫化氢生成模型的基础。

关键词: 硫化氢; 热化学还原反应; 模拟实验; 靖边气田; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

EXPERIMENTAL STUDY OF THERMOCHEMICAL SULFATE REDUCTION ON THE SULFUATED HYDROGEN

Dai Jinyou, Chen Anding, He Shunli

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: In order to explore the condition of thermochemical sulfate reduction on sulfured hydrogen, selected samples of gypsum, formation water and natural gas in Ordos Basin and made experiment in airtight kettle. The result of the experiments indicated, the thermochemical sulfate reduction need add formation water, besides gypsum and hydrocarbon. Amount of a sulfured hydrogen produced and corresponsive temperature or time are relation of direct proportion. During experiment with fractionation of ³⁴S isotope, and fractional strength be reduced with rise temperature. The study showed, besides gypsum and hydrocarbon, high temperature, airtight reductive environment and formation water are necessary condition of thermochemical sulfate reduction. A bove five conditions are foundation of found regional model of sulfured hydrogen.

Key words: sulfured hydrogen; thermochemical sulfate reduction; simulation experiment; the Jingbian Gas Field; the Ordos Basin

硫酸盐热化学还原反应(TSR)是高含硫化氢天然气形成的重要机制^[1,2]。近些年,关于硫酸盐热化学还原反应研究报道屡见不鲜^[3-10],但遗憾的是,国内开展该类实验研究的报道却较少。由于缺乏实验依据,一些地区(如鄂尔多斯盆地靖边气田低硫化氢问题^[11,12])硫化氢成因条件和分布问题一直认识不清。因此,开展硫酸盐热化学还原反应实验研究十分必要。

1 样品选取

实验用岩样为鄂尔多斯盆地靖边气田青 1 井

奥陶系马家沟组五段(O_{1m})石膏。为确保实验数据的可靠性,事先对石膏进行了脱水、脱吸附性硫化氢处理。方法是将样品粉碎至 60 目,在马福炉中以 500 °C 温度加热 8 h。

实验用水样为山西府谷府 9 井山西组 2 段(P_{1s})地层水, CaCl₂ 水型, 总矿化度 23 g/L, 不含硫化氢。水中离子组成(矿化度)情况为: K⁺ + Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ 的含量分别为 8 100, 570, 576, 576, 71, 1 100, 0 mg/L。

实验用天然气为靖边气田 G23- 4 井石盒子组(P_{2sh})气样, CH₄ 含量 94. 81%, C₂⁺ 含量 3. 31%,

收稿日期: 2007- 07- 11; 修订日期: 2008- 02- 02。

作者简介: 代金友(1975—),男,博士后,讲师,主要从事油气田开发地质及油藏描述方面的教学科研工作。E-mail: 110221750129833@sina.com。

基金项目: 中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金(06E1040)。

N₂ 含量 0.56%, CO₂ 含量 1.30%, 不含硫化氢。

2 实验过程及结果

实验在长庆油田勘探开发研究院实验室进行。实验用仪器为密闭的耐高温、耐高压不锈钢反应釜。固体反应物在抽真空前加入, 天然气在抽真空后引入, 以确保反应在模拟地层绝氧条件下进行。

研究采用加水和不加水 2 种方式, 共完成了 3 组实验。

2.1 不加水实验

将 10 g 石膏放入密闭的温压釜中, 抽真空后注入天然气使容器压力达到 0.5 MPa, 分别在 200, 400, 600 °C 温度下加热 100 h, 结果见表 1。

实验表明, 在不加水的情况下, 即使温度提高到 600 °C 也未产生硫化氢。

2.2 加水恒时变温实验

将 10 g 石膏、10 mL 地层水放入密闭的温压釜中, 抽真空后注入天然气使容器压力达到 0.5 MPa, 分别在 200, 400, 600 °C 温度下加热 100 h, 结果见表 2。

实验表明, 在加水情况下, 200 °C 就有硫化氢生成。在加热时间不变情况下, 随温度升高, 硫化

氢生成量增加(表 2)。同位素测定数据表明, 实验生成硫化氢相对原始母样石膏产生了幅度较大的³⁴S 同位素分馏, 且分馏幅度随温度升高减小, 200, 400, 600 °C 的分馏幅度分别为 25.13‰, 24.92‰, 22.42‰。

2.3 加水恒温变时实验

将 10 g 石膏、10 mL 地层水放入密闭的温压釜中, 抽真空后注入天然气使容器压力达到 0.5 MPa, 在 400 °C 温度下加热 40 或 100 h, 结果见表 3。

实验表明, 同一温度下, 随加热时间延长, 硫化氢生成量增加。

3 实验结论

1) 加水、不加水对比实验说明, 除了石膏和烃类气体外, 地层水是硫化氢生成不可缺少的物质, 或者是一种不可缺少的介质。热还原反应离不开水, 有可能说明石膏不是硫化氢的直接供体, 水解硫酸盐或硫酸根才是硫化氢的直接供体。同时说明, 气藏的气水接触界面是硫化氢生成的有利场所。研究进一步揭示, 靖边气田硫化氢含量低的原因可能在于地层水分布局限, 而非石膏含量少^[11], 相反, 该区存在大量的石膏岩或含膏云岩。

2) 热还原反应生成的硫化氢数量与温度、时间呈正相关, 即温度越高、时间越长, 生成量越大。这说明热还原反应是在地层埋藏到一定深度之后开始的, 深度越大, 越利于硫化氢生成。

3) 热还原反应生成硫化氢的过程中存在同位素分馏, 且“温度越高分馏幅度越小”。

表 1 不加水模拟实验结果

Table 1 The result of simulation experiment without formation water

序号	加热时间/h	加热温度/°C	岩样量/g	水样量/mL	注入气体压力/MPa	硫化氢含量/(mg·m ⁻³)	总气量/mL
1	100	200	10	0	0.5	—	4 576
2	100	400	10	0	0.5	—	4 750
3	100	600	10	0	0.5	—	4 750

表 2 加水恒时变温模拟实验结果

Table 2 The result of simulation experiment with formation water, in constant time and variational temperature

序号	加热时间/h	加热温度/°C	岩样量/g	水样量/mL	注入气体压力/MPa	硫化氢含量/(mg·m ⁻³)	总气量/mL	硫化氢绝对重量/mg	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	残余水/mL
1	100	200	10	10	0.5	268.54	4 166	1.12	1.94	7.80
2	100	400	10	10	0.5	466.54	4 778	2.23	2.15	6.80
3	100	600	10	10	0.5	11 992.20	6 052	72.58	4.65	9.00

1) 原始母样青 1 井石膏样的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 27.07‰。

表 3 加水恒温变时模拟实验结果

Table 3 The result of simulation experiment with formation water, in constant temperature and variational time

序号	加热时间/h	加热温度/°C	岩样量/g	水样量/mL	注入气体压力/MPa	硫化氢含量/(mg·m ⁻³)	总气量/mL	硫化氢绝对重量/mg	残余水/mL
1	40	400	10	10	0.5	175.17	7 834	1.37	4.80
2	100	400	10	10	0.5	466.54	4 778	2.23	6.80

4) 硫化氢生成以石膏、烃气作为物质基础,同时不能离开密闭还原、高温、地层水3项外因条件。因此,把握这5个条件是建立区域硫化氢生成模型的基础。

参考文献:

- 1 张子枢. 四川碳酸盐岩气田的硫化氢[J]. 石油实验地质, 1983, 15(4): 304~ 307
- 2 朱光有, 张水昌, 李 剑. 中国高含硫化氢天然气的形成及其分布[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 18~ 21
- 3 许 浩, 汤达祯, 魏国齐等. 川西北地区三叠系硫化氢分布及运移特征研究[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 78~ 81
- 4 朱光有, 戴金星, 张水昌等. 含硫化氢天然气的形成机制及其分布规律研究[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166~ 170
- 5 朱光有, 张水昌, 梁英波等. 硫酸盐热化学还原反应对烃类的蚀

变作用[J]. 石油学报, 2005, 26(5): 48~ 52

- 6 丁康乐, 李术元, 岳长涛等. 硫酸盐热化学还原反应的研究进展[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(1): 150~ 154
- 7 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 24~ 27
- 8 朱光有, 张水昌, 梁英波等. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. 中国科学 D 辑, 地球科学, 2005, 35(11): 1037~ 1046
- 9 樊广锋, 金 星, 戚厚发. 中国硫化氢天然气研究[J]. 天然气地球科学, 1992, 3(3): 1~ 10
- 10 沈 平, 徐永昌, 王晋江等. 天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 216~ 219
- 11 侯 路, 胡 军, 汤 军. 中国碳酸盐岩大气田硫化氢分布特征及成因[J]. 石油学报, 2005, 26(3): 26~ 32
- 12 戴金星, 胡见义, 贾承造等. 科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 1~ 4

(编辑 徐文明)

《石油地质实验新技术方法及其应用》出版

由中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所张美珍等编著的《石油地质实验新技术方法及其应用》一书已由石油工业出版社出版发行。

该书展示了近5年来作者及其研究团队在石油地质实验新技术方法研究中的成果,是在完成中国石化科技开发部下达的“油藏地球化学新技术方法研究及规范标准制定”和“石油有机地化新技术方法研究与应用”2项科研攻关任务的基础上,对研究成果的总结和提炼。

全书分4章共计40多万字。第1章“色谱分析系列及其应用”从气相色谱、棒色谱和薄层色谱分析技术原理出发,重点介绍了“岩石低沸点轻烃指纹分析方法”、“高分子量烃气相色谱分析方法”、“棒薄层火焰离子检测(TLC/FID)定量分析技术方法”、“轻质原油(含凝析油)族组分分析方法”和“高精度离子色谱油田水分析技术方法”在样品制备和仪器分析过程中需要注重的环节。特别是根据油气地质研究的不同需要,介绍了对原油及其源岩进行特殊的前处理和优选合适的色谱柱进行有效分离的方法。

第2章“质谱分析系列及其应用”重点介绍了色谱/质谱(包括色谱/质谱/质谱)和稳定同位素质谱分析技术。其中“高精度GC/MS/MS的特征研究”体现了一种有效的提纯技术和高精度、高灵敏度的现代分析技术;“原油中性含氮化合物分离分析方法”和“原油中含氧化合物分离分析方法”更加关注非烃化合物分析中样品抽提、富集和提纯的影响因素,以求得较高的样品回收率,保证方法的分析精度;“轻质油C₁-C₈轻烃单体烃碳同位素分析方法”重点研究轻烃单体烃化合物的碳同位素分析技术;“单体烃氢同位素组成分析方法”着重对氢同位素分析工作标准的标定方法进行了探索。

第3章“模拟实验及有机质多组分分析系列及其应用”中的“热压模拟实验仪器的研制”,重点介绍了自行研制的热压模拟实验仪用于烃源岩一次、二次生烃和沥青砂岩(或原油)的再生烃机理的研究过程;“原油生物降解模拟实验方法”提供了探索原油生物降解过程中生物标志化合物变化的实验方法;“不同组分烃源岩生烃动力学特征研究”反映了海相烃源岩、煤样以及现代生物样(浮游藻和底栖藻)制备成的干酪根其活化能和动力学参数的分布特征;“烃源岩有机质多组分显微荧光探针(FAMM)分析技术方法”建立了针对富氢烃源岩的成熟度评价方法;“包裹体组分测定方法”介绍了几种测定包裹体中不同组分的分析技术。

第4章“物质特性和孔隙结构分析系列及其应用”,包括“伊利石结晶度(IC)测定方法”、“扫描电镜(SEM/EDS)分析新技术方法”、“压汞和比表面联合测定盖层微孔隙结构技术方法”和“新型扩散系数测定仪的研制”等内容,展示了近年来在储盖层研究方面开发的新技术。

(张美珍)