

辽河油田稠油区块硫化氢分布特征及成因研究

黄 毅, 杨俊印, 吴 拓, 王 贺

(中国石油辽河油田公司 勘探开发研究院, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 蒸汽驱是开采稠油的行之有效的方 法之一, 但辽河油田稠油区块在注蒸汽开采过程中却出现了较高浓度的硫化氢气体, 而对于这种硫化氢的成因 一直存在不同的认识。通过现场调查、跟踪监测及大量油、气、水分析, 认为硫的可能来源主要为稠油中的含硫化合物、地层中的硫酸盐矿物及外来的含硫化学试剂。总结了硫化氢的分布规律和主要控制因素, 并通过硫同位素分析和模拟试验指出辽河油田稠油区块硫化氢的成因主要为含硫化合物的热分解, 其次为硫酸盐热化学还原。

关键词: 稠油; 蒸汽驱; 硫化氢; 稠油水热裂解; 热化学还原

中图分类号: TE122.1⁺13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1926(2008)02-0255-06

0 引言

辽河油田稠油区块主要分布在辽河断陷盆地西部凹陷的东西 2 个斜坡带和中央凸起南部倾没带上。纵向上从中上元古界至新生界新近系共发育 10 套含油层系。自下而上为: 中上元古界大红峪组油层, 古近系沙河街组牛心坨、高升、杜家台、莲花、大凌河、兴隆台、于楼等油层, 东营组马圈子油层及新近系馆陶组的绕阳河油层^[1]。绝大部分稠油油藏埋深为 800~1 500 m。目前主要的开采方式为蒸汽吞吐驱和蒸汽驱。

硫化氢是一种剧毒的有害性气体, 是油气勘探开发过程中十分关注的问题^[2-6]。近几年来在一些稠油区块的开发中出现了硫化氢气体, 特别是实行蒸汽驱开采地区出现了较高浓度的硫化氢, 如小洼油田注 38-37-30 井硫化氢的浓度高达 4.49%, 欢喜岭油田齐 40-9-025 井硫化氢的浓度达 3.27%。硫化氢的出现给安全生产和环保带来了新问题, 尤其是硫化氢的成因成为了人们比较关注的问题。本文通过对欢喜岭油田齐 40 块和小洼油田注 38 块蒸汽驱和蒸汽吞吐驱硫化氢的跟踪监测, 研究了硫化氢的分布规律和控制因素, 通过模拟试验探讨了稠油区块硫化氢的成因机理, 为辽河油田稠油区块硫化

氢的成因认识提供了进一步的证据。

1 硫化氢的分布规律

通过对硫化氢的跟踪检测, 发现辽河油田硫化氢分布主要有以下规律:

(1) 硫化氢集中分布在西部凹陷稠油区块, 主要分布在高升、欢喜岭、小洼和海外河等地区, 尤其是注蒸汽开采区块。自 1998 年在高升油田高 3 区注蒸汽开发过程中首次发现较高浓度硫化氢后, 近几年先后在欢喜岭油田、小洼油田蒸汽驱过程中陆续发现了硫化氢。在个别蒸汽吞吐区块也发现有浓度较低的硫化氢(表 1)。

表 1 欢喜岭油田、小洼油田稠油的藏硫化氢浓度数据

井号	硫化氢浓度(%)	开采方式
齐 40-7-29	0.688 0	蒸汽驱
齐 40-8-024	1.221 6	蒸汽驱
齐 40-9-025	3.271 5	蒸汽驱
洼 364028	0.485 9	蒸汽驱
洼 383730	4.492 2	蒸汽驱
洼 36531	3.123 0	蒸汽驱
齐 40-4-9	0.070 5	蒸汽吞吐驱
齐 40-14 更 26	0.020 4	蒸汽吞吐驱

(2) 较高浓度的硫化氢全部集中在蒸汽驱井区内, 蒸汽吞吐驱井区内硫化氢含量相对较低(图 1)。

欢喜岭油田齐 40 块及小洼油田洼 38 块蒸汽驱井硫化氢浓度平均值为 0.69%，最大值为 4.49%；而蒸汽吞吐驱井硫化氢浓度平均值为 0.06%，最大值仅为 0.23%。由此可见，蒸汽驱井的硫化氢浓度高于蒸汽吞吐驱井的硫化氢浓度。

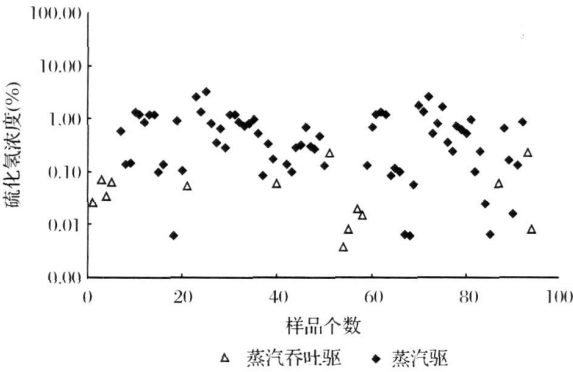


图1 齐 40 块、洼 38 块蒸汽驱与蒸汽吞吐驱硫化氢平均浓度

(3)先导试验区硫化氢浓度要高于扩大试验区硫化氢浓度(图 2)。2001 年在欢喜岭油田齐 40 块进行了 4 个井组的蒸汽驱先导试验,2003 年在先导试验的基础上向西扩大了 7 个井组,进行了扩大蒸汽驱试验^[7-8]。跟踪监测结果表明,先导试验区硫化氢浓度平均值为 0.94%，最大值为 3.27%；扩大试验区硫化氢浓度平均值为 0.39%，最大值仅为 1.22%。

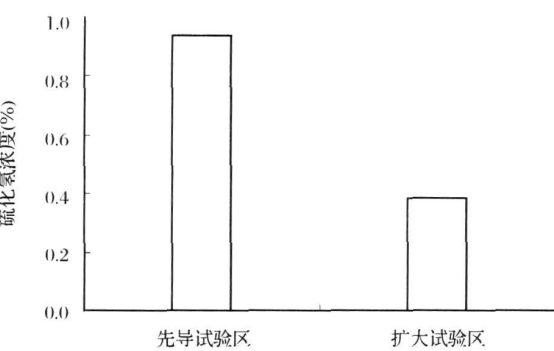


图2 齐 40 块蒸汽驱先导试验区与扩大试验区硫化氢平均浓度

2 硫化氢分布的主要控制因素

2.1 稠油的热采温度控制

热采温度是形成硫化氢的主要控制因素。辽河油田稠油的热采温度与稠油的开采方式有关,稠油的开采方式不同,油藏的温度也不同,形成的硫化氢浓度也不相同。蒸汽吞吐驱开采是在一口井中注入

一定量的蒸汽(一般在几百吨以上),随后关井,让蒸汽与油藏岩石进行热交换,然后再开井采油。一般经过 3 个步骤:注蒸汽、焖井、开井生产。由于是单井作业,注蒸汽量小,波及效率低,蒸汽温度下降快,井底温度相对较低,不利于含硫化合物的持续热裂解。蒸汽驱开采是以井组为单位,向注入井连续注入蒸汽,一般经历 3 个阶段,即热连通阶段、蒸汽驱替阶段和蒸汽突破阶段^[9]。热连通阶段,油层温度不断上升,从齐 40 块内观察井对实际温度监测来看,转驱 5 个月油层温度为 132℃。蒸汽驱替阶段,油层温度最高可达 220℃。蒸汽突破阶段油层的温度普遍升高,并在一定区域内形成较稳定的温度场,有利于稠油的水热裂解,形成硫化氢。齐 40 块蒸汽驱内原始地层温度为 38~41℃,未出现硫化氢。1998 年转蒸汽驱后,油层温度不断上升,现在生产井井底温度一般在 100~210℃之间,有近 30%生产井的井底温度达到 200℃以上。在 200~300℃的温度下,井场大范围出现了硫化氢气体。而且,齐 40 块蒸汽驱区块的井,其硫化氢浓度要高于蒸汽吞吐区块井的硫化氢浓度。

2.2 稠油热采的时间控制

稠油热采时间对硫化氢的形成有促进作用。稠油热采持续时间长,含硫化合物或硫酸盐受热时间也越长。持续的高温受热,原油中的含硫化合物热分解或地层水的硫酸盐热化学还原也越充分,由此而形成的硫化氢浓度也就越高。由表 2 可知,齐 40 块先导试验区各井硫化氢的浓度介于 0.129 5%~3.271 5%之间,而扩大试验区各井硫化氢的浓度介于 0.003 1%~0.902 1%之间。由于蒸汽驱先导试验区稠油热采时间要早于扩大试验区,因此其试验区内各井硫化氢的浓度也要高于扩大试验区。

表2 齐 40 块蒸汽驱先导试验区和扩大试验区各井硫化氢浓度数据

井号	H ₂ S(%)	蒸汽驱	井号	H ₂ S(%)	蒸汽驱
齐 40-7-25	0.129 5	先 导 试 验 区	齐 40-7-030	0.140 4	扩 大 试 验 区
齐 40-7-29	0.641 6		齐 40-8-028	0.730 5	
齐 40-8-024	1.199 6		齐 40-8-031	0.902 1	
齐 40-8-025	1.201 0		齐 40-8-029	0.003 1	
齐 40-8-K26	0.134 8		齐 40-9-027	0.494 8	
齐 40-9-025	3.271 5		齐 40-9-028	0.737 4	
齐 40-9-25	1.636 7		齐 40-9-29	0.235 6	
齐 40-9-026	0.830 1		齐 40-10-291	0.074 5	
齐 40-9-G27	0.633 7		齐 40-10-029	0.397 1	

2.3 硫的物质来源控制

硫的物质来源主要为稠油中的含硫有机化合

物、地层水中的硫酸根离子以及开采过程中注入的外来物质,如磺酸盐和亚硫酸盐等。

2.3.1 稠油中的含硫有机化合物

通过大量分析数据统计发现,辽河油田3个凹陷原油硫含量的分布规律是西部凹陷>东部凹陷>大民屯凹陷,3个凹陷硫含量的平均值依次为0.25%、0.13%、0.07%。西部凹陷高升地区的稠油硫含量最高,介于0.33%~0.85%之间,平均值为0.53%,大民屯凹陷前当堡地区硫含量最低,介于0.03%~0.14%之间,平均为0.06%,而其他地区的原油含硫量平均值均小于0.5%,属于含硫、低含硫原油。从稠油和稀油中硫含量的分布规律来看,

稠油区块明显高于稀油区块。对于西部凹陷稠油区块而言,硫含量的分布趋势是:高升地区>曙光地区>冷家地区>欢喜岭地区。其硫含量的平均值依次为0.53%、0.35%、0.32%、0.28%。从平面上来看,稠油区块由东北部到西南部原油中的硫含量平均值呈下降趋势。原油中的硫的存在形式有硫醇、二硫化物、硫化物、噻吩类、苯并噻吩类、二苯并噻吩类等,主要存在于原油的重质组分胶质沥青质中^[10]。辽河油田稠油物理性质分析数据表明,稠油胶质沥青质含量高达26%~50%,其硫含量也介于0.26%~0.52%之间(表3)。这些含硫有机化合物的热裂解可以为硫化氢的形成提供丰富的硫的来源。

表3 辽河油田部分井稠油物理性质分析数据

井号	井深(m)	密度(g/cm ³)	胶+沥青(%)	含硫量(%)	分析年月
高1505	1 557~1 596	0.941 8	45.00	0.52	1982.2
杜46	1 017.4~1 114.6	0.935 9	33.65	0.35	1980.1
曙31	1 037.2~1 078.2	0.994 2	43.87	0.32	1976.7
冷43	1 728~1 758	0.958 6	46.40	0.31	1991.3
齐40	781.8~894.8	0.966 1	36.30	0.31	1987.4
齐40-10-28	917.6~973.8	0.970 4	33.79	0.26	1988.1
欢127-21-37	768.1~807.7	0.991 6	36.37	0.30	1989.7
锦17	15 64~1 403.4	0.960 9	26.57	0.28	1977.9
锦45-26-162	1 070~1 124	0.956 5	29.46	0.26	1986.2
洼60-H102	1 503.3~1 802.5	1.004 0	50.60	0.35	2007.5
洼38	1 257.9~1 304.4	0.993 1	38.43	0.28	1990.3

2.3.2 地层水中的硫酸根离子

扫描电镜及X衍射分析结果表明,辽河油田深浅层地层中未见膏岩层,但稠油区块的周边地层中见自生石膏,稠油油藏的地层水中见硫酸根离子。稠油区块地层水中的硫酸根离子浓度见表4,介于6.7~355.4 mg/L之间。

表4 辽河油田稠油区块部分井硫酸根离子浓度数据

井号	井深(m)或油层	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	水型	取样年月
高23	1 638~1 655.8	6.7	NaHCO ₃	1980.6
高3-3-072	1 584~1 637	138.3	NaHCO ₃	2002.1
冷43-18-580	1 857.3~1 892	153.7	NaHCO ₃	1997.5
杜84-65-39	733.1~758.2	43.8	NaHCO ₃	2002.10
齐40	917.2~923.4	355.4	NaHCO ₃	1981.11
齐40-7-29	莲花油层	55.3	NaHCO ₃	2006.4
洼60	1 390~1 410	24.0	NaHCO ₃	1991.5
洼38-32-更40	1 396~1 413.7	92.2	NaHCO ₃	2003.5

经统计欢喜岭油田齐40块蒸汽吞吐驱开采前SO₄²⁻的平均含量为140.3 mg/L;蒸汽吞吐驱开采期间SO₄²⁻的平均含量为87.9 mg/L;蒸汽驱开采

期间SO₄²⁻的平均含量为50.1 mg/L。表明在高温的作用下,地层水中的硫酸根离子发生了化学还原反应^[11],为硫化氢的形成提供了硫的来源。

2.3.3 开采过程中注入的外部化学剂(如磺酸盐类和亚硫酸盐等)

由于稠油及其油藏的特殊性,在开发过程中通常要加入各种化学剂,如洗油剂、除氧剂、降粘剂等。这些表面活性剂大都是含硫化合物,在适宜的环境下,含硫化合物会发生热化学还原或热分解,为硫化氢的形成提供物质来源。通过对齐40块、洼38块及高3区的调查,认为稠油开采过程中向地层中注入的含硫化学剂主要有①亚硫酸盐类锅炉水除氧剂和②磺酸盐类表面活性剂。

2.4 油层矿物及金属离子的催化作用

油层中的无机盐矿物成份相当复杂,其中含有很多金属化合物,如某些化合物中的Ni、V、Fe和Mo等金属离子。油层矿物对稠油水热裂解有催化作用,稠油中某些金属离子、矿物和油层砂对稠油水裂解反应具有催化作用,在水热裂解后可产生大量的轻烃、CO₂和H₂S^[12]。

3 硫化氢的成因机理探讨

戴金星、朱光有等^[13-17]将硫化氢成因机理分为3大类5种成因类型。笔者认为辽河油田稠油区块的硫化氢与稠油热采关系密切,是在注蒸汽开发过程中形成的硫同位素也反映出该区硫化氢是多种成因形成的。辽河油田稠油区块原油硫同位素为9.27‰~20.88‰;齐40块原油硫同位素为12.49‰~20.88‰;齐40块硫化氢硫同位素为3.10‰~22.66‰,分布比较宽。按照不同成因硫同位素的分馏规律^[18],辽河油田稠油区块硫酸盐热化学还原成因的硫化氢其硫同位素组成应该在18‰以上,主峰在22‰;稠油水热裂解成因的硫化氢其硫同位素组成应该小于17‰;有些硫同位素明显偏轻的小于5‰,很可能与注入的化学试剂的硫同位素组成有关。

虽然硫的物质来源有3种情况,但热采温度越高,持续时间愈长,硫化氢含量越高。因此,硫化氢成因机理与原油中含硫化合物热化学分解及硫酸盐热化学还原有关。开采过程中加入的外来物质磺酸盐和亚硫酸盐等也是通过这2种方式形成硫化氢的。

3.1 含硫化合物的热化学分解

含硫化合物的热化学分解是指含硫有机化合物在热力作用下,含硫杂环断裂形成的硫化氢,又称为裂解型硫化氢。辽河油田稠油蒸汽驱开采和蒸汽吞吐驱开采均要对油层加温,主要是通过注热蒸汽(蒸汽温度在300℃左右)的方式实现。在200~300℃温度区间内,在有水的参与下油层内的稠油含硫化合物的热化学分解反应形式主要为稠油的水热裂解反应^[19]。主要表现为低活化能的杂原子化学键主要是S—C键断裂或水解,在降低稠油粘度的同时,形成硫化氢。可以从以下3个方面证据来说明油藏中发生了稠油水热裂解并形成硫化氢。

3.1.1 气体组分证据

1998年在高3-32-64井同时检测到H₂、CO、CO₂、H₂S、CH₄等组分,目前在齐40块、洼38块蒸汽驱中检测到的气体组分也为H₂、CO、CO₂、H₂S、CH₄等。与室内稠油水热裂解试验生成的气体组分完全符合。说明蒸汽驱内发生了稠油水热裂解反应,而且目前辽河油田经历过蒸汽驱开采的区块都有硫化氢生成。

3.1.2 含硫化氢天然气烃类组分证据

图3a为辽河油田典型的含硫化氢天然气烃类组分色谱图。图3b为不含硫化氢的正常天然气烃类

组分色谱图。从图3中可以看出,2个谱图有明显的区别,含硫化氢天然气烃类组分色谱图中有明显的有机质裂解产物烯烃类。证明蒸汽驱内确实发生了水热裂解反应,并有硫化氢气体形成。

3.1.3 稠油中硫含量变化证据

经统计发现,1990年前齐40块稠油硫含量介于0.23‰~0.55‰之间,平均值为0.31‰;2007年齐40块稠油硫含量介于0.14‰~0.31‰之间,平均值为0.25‰。经过蒸汽吞吐驱和蒸汽驱的开采,稠油中的硫平均含量由0.31‰下降为0.25‰,表明稠油中的含硫有机化合物在水热裂解过程中,S—C键断裂或水解,形成了硫化氢。

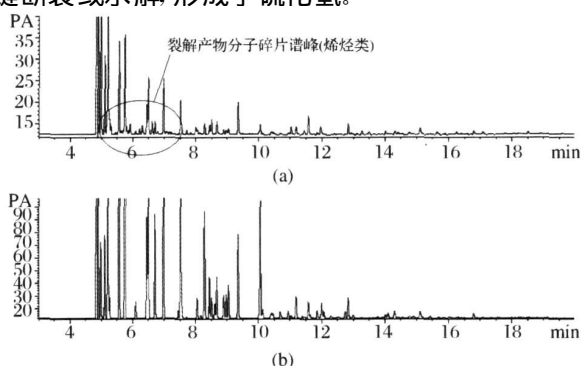


图3 辽河油田典型的含硫化氢天然气及正常天然气烃类组分色谱

(a) 含硫化氢天然气烃类组分色谱

(b) 不含硫化氢天然气烃类组分色谱

3.2 硫酸盐热化学还原

硫酸盐热化学还原反应是一种在热动力条件(120℃以上的高温条件)驱动下烃类和硫酸盐之间的反应,反应物和温度是硫酸盐热化学还原发生的基本条件,烃类和硫酸盐类是反应物,因此硫酸盐、烃类 and 高温条件是硫酸盐热化学还原反应发生的3个必要条件^[20-23]。齐40块、洼38块稠油富含烃类有机化合物,蒸汽驱的温度高于120℃,地层水中有硫酸根离子,因此,有生成硫化氢的可能。可以从以下2个方面证明油藏中发生了硫酸盐热化学还原反应,并形成硫化氢。

3.2.1 硫酸根离子浓度变化证据

硫酸盐热化学还原反应实质上是烃类与硫酸根离子的反应,地层中不一定发育有石膏,只要有一定浓度的硫酸根离子即可,因为烃类是与硫酸根离子在高温下发生热化学还原作用^[11]。齐40块和洼38块地层水分析数据表明,均富含SO₄²⁻,说明具备硫酸盐热化学还原的物质基础。并且热采前后硫酸根离子变化明显,热采前SO₄²⁻浓度介于48.0~

336.2 mg/L 之间,平均值为 146.2 mg/L; 热采后 SO_4^{2-} 浓度介于 0 ~ 152.7 mg/L 之间,其中蒸汽吞吐驱区块 SO_4^{2-} 浓度平均值为 87.8 mg/L,蒸汽驱区块 SO_4^{2-} 浓度平均值为 45.9 mg/L。即随着热采方式的改变,地层水中硫酸根离子浓度降低,硫化氢含量增加,表明硫酸根离子参与了热化学还原反应。

3.2.2 蒸汽驱油藏气体中 C_3+ 烃类浓度变化规律证据

从稠油油藏气体组分分析数据中发现,凡是硫化氢含量较高的天然气中,其 C_3+ 组分含量极低,近百块样品分析无一例外。天然气中 C_3+ 组分介于 0.42 ~ 51.05 mg/L 之间,硫化氢浓度介于 0 ~ 46.92 mg/L 之间,由于硫化氢含量与 C_3+ 组分含量成反比,所以随着硫化氢含量的增加,气体中 C_3+ 组分呈下降趋势。这说明有 C_3 以后的组分参与了硫酸盐热化学还原反应,导致硫化氢含量明显增加。这与重烃类优先参与 TSR 反应^[34] 的认识是一致的。

3.3 外来物质的加入形成硫化氢

在钻井、原油开采等过程中,加入的外来试剂由于热稳定性较差,在高温条件下,也是通过 2 个途径形成硫化氢。即①含硫化合物的热分解(磺酸盐类表面活性剂)及②硫酸盐的热化学还原(亚硫酸盐类)。从进出口锅炉水硫酸根离子浓度的变化情况,可看出亚硫酸盐类通过热化学还原形成硫化氢。

亚硫酸盐类作为除氧剂在锅炉水质处理过程中广泛采用。辽河油田稠油蒸汽驱注汽站通常采用加入亚硫酸盐类来消除锅炉水中的氧。通过对注 38 块、齐 40 块进出口锅炉水取样分析,发现有些注汽锅炉出口水 SO_4^{2-} 含量要高于锅炉进口水,如齐 40 块锅炉进口水 SO_4^{2-} 含量平均为 102.0 mg/L,锅炉出口水 SO_4^{2-} 平均含量为 119.0 mg/L。锅炉出口水 SO_4^{2-} 含量大于锅炉进口水,说明锅炉水处理过程中有硫酸根离子形成,也为地层水提供了硫酸根离子来源。

3.4 热模拟实验组合及结果

为了解硫化氢的成因机理,进行了模拟地层条件下的含硫有机质水热裂解和硫酸盐热化学还原形成硫化氢的模拟实验。实验用油为齐 40-18-25 井稠油,该井既没有进行过蒸汽驱也没有用稀油进行过处理,原油硫含量为 0.31%。地层水与原油取自同一口井。油砂取自齐 40 观 41 井,含油量为 12.46%。锅炉水为注 38 块 20 号站出口处。亚硫酸盐取自小洼区块。同时还进行了磺酸盐模拟试验,磺酸盐硫含量为 1.47%。

将上述样品按组合盛入小烧杯中,放入高温高压反应釜中进行加热,反应时间为 25 h,温度恒温在 300℃,反应完成后用气袋收集气体。用 6890plus 气相色谱仪检测天然气的组成,模拟结果见表 5。

表 5 稠油热模拟实验组合及结果

模拟组合	总产气量(mL)	C_{1-4} 烷烃(%)	C_5+ (%)	烯烃类(%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	H_2S (%)
稠油+地层水	479.3	77.08	0.70	2.57	13.49	2.12	0.040
稠油+地层水+油砂	622.6	70.83	2.02	1.39	15.17	6.17	0.049
稠油+锅炉水	243.0	76.74	0.89	3.41	13.40	2.40	0.120
磺酸盐	329.9	35.02	0.53	1.04	55.67	5.88	0.350

4 组模拟试验结果显示都有硫化氢生成,其中由磺酸盐形成的硫化氢浓度高达 0.350%;稠油+锅炉水形成的硫化氢浓度为 0.120%;稠油+地层水+油砂形成的硫化氢浓度为 0.049%;稠油+地层水形成的硫化氢浓度为 0.040%。磺酸盐形成的硫化氢浓度高可能与磺酸盐本身含硫量高有关,同时也与磺酸盐的热不稳定性有关。稠油+锅炉水组合硫化氢浓度高是由于锅炉水中的硫酸根离子含量要高于地层水。稠油+地层水+油砂组合硫化氢浓度高于稠油+地层水组合,表明有地层矿物参与的条件,硫化氢的生成量要高一些,说明油层矿物在稠油水热裂解中可能起到了一定的催化作用。

乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯等,这些烯烃的含量占到气体总量的 1.39% ~ 2.57%,由于这些化合物是碳链断裂过程中新形成的不饱和烃,其生成随着原油水热裂解的发生而出现,证明原油在模拟试验中的确发生了水热裂解。

4 结论

- (1)辽河油田硫化氢集中分布在西部凹陷稠油区块,与稠油热采有关。较高浓度的硫化氢全部集中在蒸汽驱井区,蒸汽吞吐驱井区硫化氢含量相对较低。先导试验区硫化氢的浓度要高于扩大试验区硫化氢的浓度。
- (2)稠油热采方式和热采温度是形成硫化氢的主要因素,蒸汽驱热采温度高形成的硫化氢含

量高。稠油热采时间对硫化氢的形成有促进作用,蒸汽驱先导试验区热采时间长,地层温度高形成的硫化氢浓度高。

(3)辽河油田稠油区块硫化氢的成因机理主要为含硫化合物的热分解及硫酸盐热化学还原。由外部注入的化学剂形成的硫化氢,仅在一定的时间段内呈增长趋势,随着地层中外来注入化学剂的减少,由其形成的硫化氢浓度会逐渐降低。而由稠油水热裂解形成的硫化氢,将会伴随着稠油持续热采而不断生成。

参考文献:

- [1] 王春鹏, 马玉龙, 时庚戌, 等. 辽河油区油田开发实践[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 1-164.
- [2] 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.
- [3] 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166-170.
- [4] 朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气田的特征及其分布[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 18-21.
- [5] 张静岩, 朱光有, 田建波, 等. 注蒸汽开采过程中 H_2S 的形成[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(6): 798-802.
- [6] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 天然气中高含 H_2S 的成因及其预测[J]. 地质科学, 2006, 41(1): 152-157.
- [7] 胡尚柱, 王中元, 张哲, 等. 改善稠油油藏蒸汽吞吐后期开发效果技术研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 165-190.
- [8] 邢景奎, 赵洪岩, 赵春梅, 等. 齐 40 断块蒸汽驱决策技术研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 203-218.
- [9] 杨鑫军. 稠油开采技术. 海洋石油[J]. 2003, 23(2): 55-60.
- [10] 孙桂大, 闫福山. 石油化工催化作用导论. 北京: 中国石化出版社, 2000: 1-178.
- [11] 朱光有, 张水昌, 张静岩, 等. 辽河稠油典型注蒸汽开发区块硫化氢成因研究[R]. 中国石油田勘探开发研究院, 中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院, 2007.
- [12] 范洪富, 刘永建, 钟立国. 油层矿物对蒸汽作用稠油组成与粘度变化的影响[J]. 油田化学, 2001, 18(4): 299-301.
- [13] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1985, 3(4): 109-120.
- [14] 朱光有, 张水昌, 梁英波. 川东北飞仙关组 H_2S 的分布与古环境的关系研究[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 34-39.
- [15] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. 中国科学: D, 2005, 35(11): 1037-1046.
- [16] Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Discussion on origins of the high- H_2S -bearing natural gas in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(5): 697-708.
- [17] 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 中国含硫化氢天然气研究及勘探前景[J]. 天然气工业, 2004, 24(9): 1-4.
- [18] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地 H_2S 的硫同位素组成及其成因探讨[J]. 地球化学, 2006, 35(3): 432-442.
- [19] 刘永建, 钟立国, 蒋生健, 等. 水热裂解开采稠油技术研究的进展[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(1): 117-121.
- [20] 朱光有, 张水昌, 梁英波. 中国海相碳酸盐岩气藏 H_2S 形成的控制因素和预测方法[J]. 科学通报, 2007, 52(增 1): 115-125.
- [21] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地高含 H_2S 天然气的分布与 TSR 成因证据[J]. 地质学报, 2006, 80(8): 1208-1218.
- [22] Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, Liang Yingbo, et al. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(12): 1717-1730.
- [23] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地威远气田硫化氢的成因及其证据[J]. 科学通报, 2006, 51(23): 2780-2788.
- [24] 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.

Distribution and Origin of Hydrogen Sulphide in Heavy Oil Block, Liaohe Oil-Field

HUANG Yi, YANG Jun-yin, WU Tuo, WANG He

(Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Liaohe Oilfield Company, Panjin 124010, China)

Abstract: Steam drive is a good method to exploit heavy oil. But in the process of steam exploitation, hydrogen sulphide occurred in the heavy oil block of the Liaohe Oilfield. The concentration of hydrogen sulphide in the steam drive block is especially high. Through field investigation, monitoring and oil and gas analysis, it is considered that the sulfur sources are sulfides in heavy oil, sulfate minerals in stratum and sulphur-bearing chemical reagents. The distribution and its control factors of hydrogen sulphide are also summarized in this paper. According to sulphide isotope analysis and simulated tests, the origin of hydrogen sulphide in the heavy oil block of the Liaohe Oilfield is mostly thermal decomposition of sulfides, secondly thermochemical sulfate reduction.

Key words: Heavy oil; Steam drive; Hydrogen sulphide; Hydro-thermal decomposition of heavy-oil; Thermochemical reduction.