

# 天然气脱硫效果影响分析及对策

——以西北油田分公司采油三厂为例

段光毅, 张庆, 张向辉, 林德云

(中国石化西北油田分公司采油三厂, 新疆轮台 861600)

**摘要:** 该文介绍了中国石化西北油田分公司采油三厂天然气处理装置脱硫效果对生产运行的影响。随着装置处理气量逐年增大, 地区环境温度的不断上升, 导致天然气产品硫化氢含量超标, 再生气冷却器管束频频发生硫堵现象。采油三厂轻烃站在比较多种解决原料气脱硫措施的前提下, 以及工艺改造的基础上, 利用制冷技术降低原料气及贫液的温度, 提高了装置的脱硫效果, 保障了产品质量及系统的安全运行。

**关键词:** 原料气; 贫液; 制冷; 硫化氢; 硫堵

**中图分类号:** TE86

**文献标识码:** A

## Influencing factors for natural gas desulfurization and countermeasures:

A case study in No.3 Oil Production Plant, SINOPEC Northwest Company

Duan Guangyi, Zhang Qing, Zhang Xianghui, Lin Deyun

(No.3 Oil Production Plant, SINOPEC Northwest Company, Luntai, Xinjiang 841600, China)

**Abstract:** This article introduces the effects of natural gas desulfurization on production in No. 3 Oil Production Plant, SINOPEC Northwest Company. With the increasing of gas processing volume, the environment temperature of the area is rising, and the content of hydrogen sulfide in natural gas is excessive, hence the tube bundle of gas cooler frequently occurs. We compared several previous desulfurization methods and optimized desulfurization technique. Refrigeration technique can cool raw gas and lean liquid, and improve desulfurization effect, which guarantees product quality and the safe operation of processing system.

**Key words:** raw gas; lean MDEA; refrigeration; hydrogen sulfide; sulfur block

塔河油田位于塔里木盆地北部的塔克拉玛干沙漠, 自然环境恶劣, 部分片区油品硫化氢含量较高。随着社会对环保意识的增强, 客户对石油及附属产品质量要求的不断提高, 生产合格的产品, 关系企业的健康发展。采油三厂天然气处理装置脱硫工艺采用湿法脱硫, 是目前天然气脱硫常用的净化方法, 近年来随着极端气候的影响, 造成系统脱硫效果差, 产品质量不合格, 同时导致装置安全运行风险增大。根据装置工艺情况, 通过技术手段对原料气、贫液进行降温是改善产品脱硫效果的最佳途径, 同时能够保障产品质量, 系统运行安全。

## 1 生产概述

采油三厂天然气处理装置 2008 年 11 月投运, 伴生气设计处理能力  $50 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{d}$ , 设计进站伴生气  $\text{H}_2\text{S}$  含量为  $2\ 982 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 湿法脱硫设计胺液循环量  $20 \text{ m}^3/\text{h}$ ;

近年极端最高气温  $43.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 实际处理气量  $49.8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  左右, 平均进站  $\text{H}_2\text{S}$  含量  $2\ 000 \text{ mg}/\text{m}^3$  左右。

### 1.1 脱硫部分

#### 1.1.1 MDEA 脱硫流程

MDEA 吸收塔 → 闪蒸罐 → 活性炭过滤器 → 机械过滤器 → 贫富液换热器 → MDEA 再生塔 → 再生塔底重沸器 → 贫富液换热器 → 贫富液冷却器 → 胺液循环泵 → MDEA 吸收塔 (原料气一级增压出口 → 原料气二级增压进口)

#### 1.1.2 运行参数

MDEA 再生塔压力:  $0.1 \text{ MPa}$ ; MDEA 再生塔底温度:  $121 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 胺液循环量:  $24 \text{ m}^3/\text{h}$ ; MDEA 吸收塔压力:  $0.68 \text{ MPa}$ ; 胺液浓度:  $40\%$ 。

### 1.2 脱水再生部分

#### 1.2.1 脱水再生流程

外输干气来气 → 冷吹塔 (分子筛干燥塔) → 再

生气加热器→再生塔(分子筛干燥塔)→再生气冷却器→再生气分水器→原料气压缩机二级进口。

### 1.2.2 运行参数

外输干气来气压力:2.3 MPa;冷吹塔(分子筛干燥塔)压力:0.76 MPa;再生塔压力(分子筛干燥塔):0.72 MPa;再生气分水器压力:0.69 MPa。

### 1.2.3 分子筛干燥塔切换说明

分子筛干燥塔每 8 h 进行一次切换作业,冷吹再生气流量为 2 500 Nm<sup>3</sup>/h,冷吹塔(分子筛干燥塔)温度变化由 220 ℃降至 35 ℃,运行 8 h 后,切吸附。再生塔(分子筛干燥塔)温度变化由 35 ℃升至 220 ℃,运行 8 h 后,切冷吹。

## 2 现状分析

### 2.1 硫堵

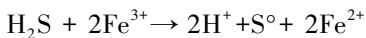
2013 年 5 月以来,在装置脱硫不合格的前提下,脱水系统再生气冷却器每隔 15 d 左右,进出口压差增大至 0.1 MPa 以上,可以判断出再生气冷却器管束发生堵塞现象。清洗过程中发现管束内部存在大量黄色固体物质,经检测分析为硫磺胶合物,硫堵导致再生气冷却器出口温度达 50 ℃以上,造成原料气压缩机二级进气温度高报、停机。清洗过程中存在大量天然气放空现象,管线高温运行,装置存在安全隐患。

#### 2.1.1 冷却器堵塞物特征

淡黄色结晶物,不溶于水,高温熔化,燃烧后表面留黑色杂质,火焰淡蓝色,根据化验检测为单质硫。

#### 2.1.2 单质硫生成机理<sup>[1]</sup>

(1) H<sub>2</sub>S 的氧化。H<sub>2</sub>S 被氧化成单质硫,氧化剂 Fe<sup>3+</sup>被还原成 Fe<sup>2+</sup>(目前装置不具备反应条件)



(2) H<sub>2</sub>S 与氧气反应。氧气量不足:2H<sub>2</sub>S+O<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>O+2S↓;氧气量充足:2H<sub>2</sub>S+3O<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>O+2SO<sub>2</sub>

#### 2.1.3 存在氧含量原因分析

采油三厂天然气处理装置进站原料气主要来自油田伴生气<sup>[2]</sup>,伴生气 O<sub>2</sub> 含量一直保持在 0.5% 以下。近年来根据单井注氮气量及注氮井开井数据来看,原料气含氧量变化不大,但是极少氧气的存在,为硫磺的生成提供了有利的条件。

#### 2.1.4 工艺硫单质生成分析

在现有工艺条件下,处理后干气硫化氢浓度部分季节不能满足天然气产品的质量要求,导致再生气体中存在大量的 H<sub>2</sub>S 气体,脱水再生系统中分子筛对 H<sub>2</sub>S 形成单质硫具有催化作用。工艺上,分子筛干燥塔再生、冷吹切换过程中急剧降温

(220 ℃降至 35 ℃),而冷吹/再生气体中存在硫化氢、氧气,为单质硫的形成提供了有利条件。脱氧可以改善发生硫堵的现象,但是不能根本上解决装置存在的问题。导致硫堵的关键因素是产品硫化氢含量超标,提高装置脱硫效果是必要的。

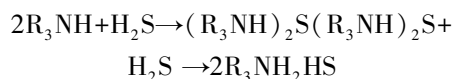
### 2.2 脱硫效果

#### 2.2.1 MDEA 脱硫原理<sup>[3]</sup>

采油三厂天然气处理装置脱硫工艺采用湿法脱硫,脱硫剂为 MDEA 甲基二乙醇胺 CH<sub>3</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,MDEA 即 N-甲基二乙醇胺,分子式为 CH<sub>3</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>。

胺分子中至少有一个烃基团和一个氨基团。一般情况下,可以认为烃基团的作用是降低蒸汽压和提高水溶性,氨基团的作用是使水溶液达到必要的酸碱度,促使 H<sub>2</sub>S 的吸收。H<sub>2</sub>S 是弱酸性,MDEA 是弱碱,反应生成水溶性盐类,由于反应是可逆的,使 MDEA 得以再生,循环使用。甲基二乙醇胺的碱性随温度升高而降低,在低温时弱碱性的甲基二乙醇胺能与 H<sub>2</sub>S 结合生成胺盐,在高温下胺盐能分解成 H<sub>2</sub>S 和甲基二乙醇胺。

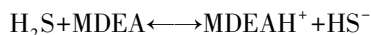
在较低温度下(20~40 ℃),反应向左进行(吸收),在较高温度下(>105 ℃),反应向右进行(解吸)。醇胺脱硫法是一种典型的吸收—再生反应过程,反应机理为:溶于水的 H<sub>2</sub>S 具有微酸性,与胺(弱碱性)发生反应,生成在高温中会分解的盐类。以甲基二乙醇胺(MDEA)为例,其吸收 H<sub>2</sub>S 发生的主要反应如下:



醇胺和 H<sub>2</sub>S 的主要反应为可逆反应,在吸收塔中上述反应的平衡向右移动,原料气中的酸性气组分被脱除;在再生塔中则平衡向左移动,溶剂释放出酸性气组分。同所有其他吸收—再生反应过程一样,加压和低温利于吸收,减压和高温利于再生。但为了防止溶剂分解,再生温度通常低于 127 ℃(装置再生塔底温度控制为 123 ℃±2 ℃)。

#### 2.2.2 效果分析

MDEA 吸收 H<sub>2</sub>S 属于瞬间质子传递反应,受化学平衡控制<sup>[4]</sup>。



根据现场工艺,对运行参数进行调整,统计数据,经验分析,改变原料气/胺液质量比、进料温度、操作压力、塔板数量,来确定相关因素对吸收效果的影响。

(1) 原料气/胺液流量比对吸收效果的影响。

在处理原料气流量不变的情况下,通过调节阀控制胺液流量,考察在不同流量下对应的  $\text{H}_2\text{S}$  吸收效率的影响。由图 1 可知,随着胺液/原料气质量流量比的增加,脱硫效果明显加强,净化气  $\text{H}_2\text{S}$  浓度降幅较大。根据吸收塔容量负荷及胺液循环泵排量情况,脱硫装置胺液循环量可由设计  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  提到  $24 \text{ m}^3/\text{h}$ ,保持最优脱硫状态。

(2)原料气、贫液进料温度对吸收效果的影响。近年来随着地区环境温度及装置处理气量的不断上升,采油三厂天然气处理装置夏季(5-9月)原料气增压至 MDEA 吸收塔的温度最高可达  $64 \text{ }^\circ\text{C}$ ,贫液进入 MDEA 吸收塔的温度最高可达  $56 \text{ }^\circ\text{C}$ ,产品  $\text{H}_2\text{S}$  含量严重超标。

为了考量进料温度对脱硫效果的影响,在冬季环境温度下,通过调整原料气压缩机冷却器、贫液冷却器百叶窗开度控制原料气、贫液进入吸收塔的温度,统计数据。由图 2 可知,随着原料气进入吸收塔温度的升高,净化气  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除效果变差。由图 3 可知,随着贫液进入吸收塔温度的升高, $\text{H}_2\text{S}$  的脱除效果明显减弱,出口气体  $\text{H}_2\text{S}$  浓度增加幅度较大。对比原料气和贫液温度对脱硫效果的影响,改变贫液温度要比改变原料气温度,对吸收  $\text{H}_2\text{S}$  效率影响更明显。MDEA 吸收  $\text{H}_2\text{S}$  的过程是一个

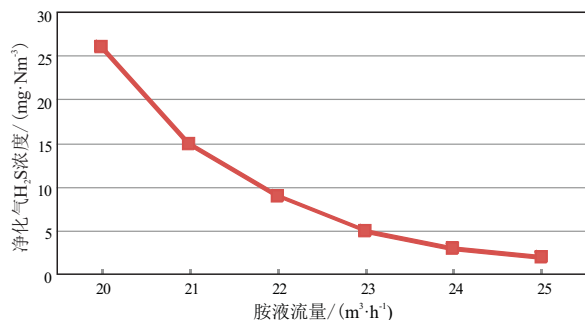


图 1 胺液流量对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收速率影响

Fig.1 MDEA liquid flow impact on  $\text{H}_2\text{S}$  absorption rate

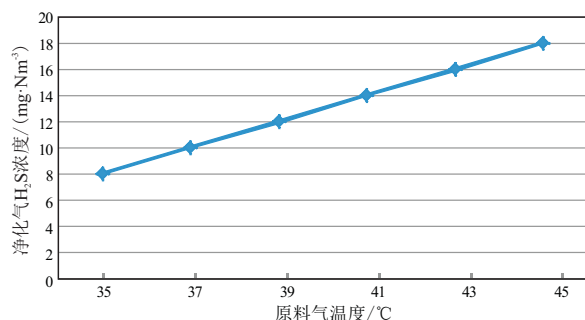


图 2 原料气温度对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收速率影响

Fig.2 Natural gas temperature on  $\text{H}_2\text{S}$  absorption rate

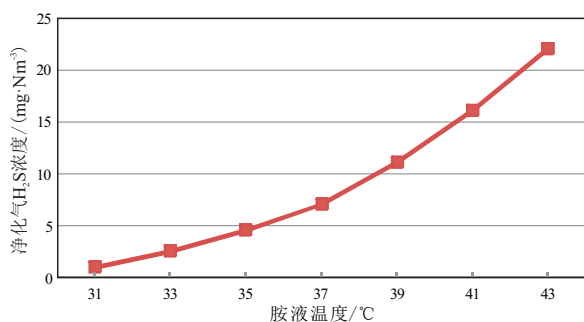


图 3 胺液温度对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收速率影响

Fig.3 MDEA temperature on  $\text{H}_2\text{S}$  absorption rate

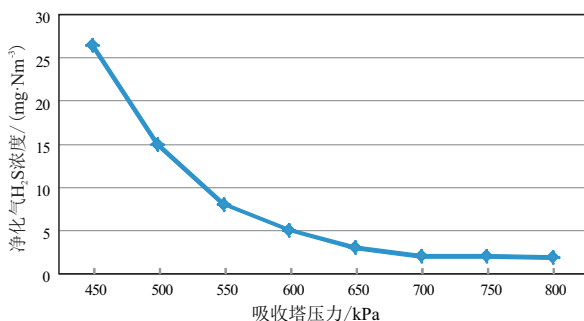


图 4 吸收塔压力对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收速率影响

Fig.4 Pressure of absorption tower on  $\text{H}_2\text{S}$  absorption rate

放热的反应,故低温有利于  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收。

(3)吸收塔操作压力对吸收效果的影响。由图 4 可知,通过压力调节阀对吸收塔压力参数进行控制,随着吸收塔操作压力的提高, $\text{H}_2\text{S}$  脱除率提高。但随着压力的不断增加,净化气  $\text{H}_2\text{S}$  浓度的下降幅度变小,所以应根据天然气处理净化度的要求和吸收塔的设计条件,确定吸收塔的压力。采油三厂轻烃站 MDEA 吸收塔运行压力为  $0.68 \text{ MPa}$ ,压力适当。

(4)胺液浓度对吸收效果的影响。由图 5 可知,通过调整胺液浓度发现,随着胺液浓度的升高, $\text{H}_2\text{S}$  脱除率显著提高,当胺液浓度达到 40% 左右时,随着胺液浓度的增加, $\text{H}_2\text{S}$  脱除率则下降,故可以认为最佳的反应浓度为 40% 左右。

(5)塔板数量对脱硫效果的影响。如图 6 所示,随着塔板数量的增加,净化气中  $\text{H}_2\text{S}$  含量呈递减趋势,塔板数超过 13 块时, $\text{H}_2\text{S}$  含量下降趋势变缓。采油三厂轻烃站 MDEA 吸收塔塔板数量为 27 块,故增加塔板数量对脱硫效果的影响有限。

通过调整,原料气/胺液质量比、操作压力、胺液浓度达到最优。进料温度受极端环境温度的影响,无法进行再调节,制约脱硫效果的原因主要在于进料温度过高。

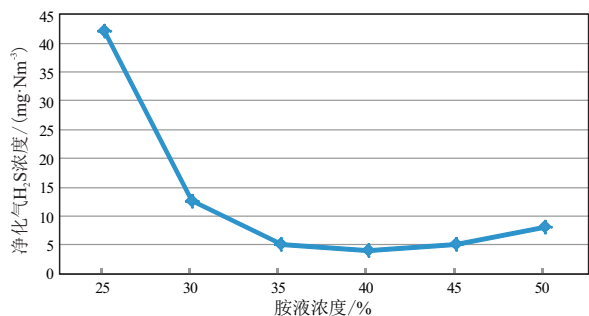


图 5 胺液浓度对 H<sub>2</sub>S 吸收速率影响

Fig.5 Concentration of MDEA on H<sub>2</sub>S absorption rate

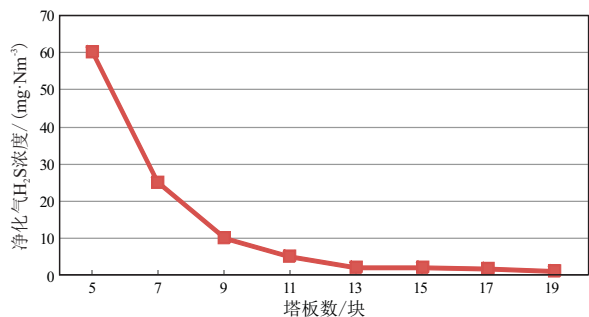


图 6 塔板数对 H<sub>2</sub>S 吸收速率影响

Fig.6 Number of absorption tower plates on H<sub>2</sub>S absorption rate

### 3 预防对策

#### 3.1 空冷器管束清理

2013-2014 年检修期间对 3 台原料气压缩机空冷器管束,2 台贫液空冷器管束进行清洗,使用高压水枪冲洗管束内部附着物体。由于沙尘天气导致空冷器管束散热片积灰尘严重,现场采取水、气冲洗的办法进行处理,但由于管束上下有 6 排,且排与排之间采取错位分布,中间几排管束散热片无法进行清洗。使用物理清理法清洗空冷器管束,空冷器换热效果稍有改善,但是不能达到预期。

#### 3.2 增大空冷器换热面积

近年极端最高气温达 43.4 ℃,地表温度已达 56 ℃。根据 N-甲基二乙醇胺溶液吸收 H<sub>2</sub>S 气体的特性,当原料气及贫液温度小于 40 ℃时,对 H<sub>2</sub>S 气体的吸收效果较好。随着处理气量逐年增大,导致原料气压缩机冷却器负荷增大。通过增大干式冷却器的换热面积,无法达到脱硫最佳温度要求。

针对以上现象,干式空冷器降温效果根据环境温度的变化而变化,空冷器百叶窗已经开至最大,无法再进行原料气、贫液降温调节,试图通过物理清理和增大换热面积,但是空冷器的换热效果不能达到预期,传统的降温措施不能满足极端气候对

MDEA 脱硫工艺的需求。

#### 3.3 新增冷水机组

通过新增冷水机组降低原料气、贫液温度是必要的。在现有工艺基础上,原料气一级压缩经过蒸发器制冷降温后再进 MDEA 吸收塔,贫液增压经过蒸发器制冷降温后再进 MDEA 吸收塔,实现对原料气、贫液的降温。

##### 3.3.1 工艺流程(改造后)

原料气一级压缩增压→空冷器→蒸发器(新增)→MDEA 吸收塔。

MDEA 再生塔→再生塔底重沸器→贫富液换热器→贫富液冷却器→胺液循环泵→蒸发器(新增)→MDEA 吸收塔。

##### 3.3.2 冷水机组工作原理

制冷工质(即制冷剂)在蒸发器内吸收被冷却物的热量,使原料气及贫液介质被降温,制冷剂汽化形成蒸汽,压缩机不断地将产生的蒸汽从蒸发器中抽出,并进行压缩,经压缩后的高温、高压蒸汽被送到空气式冷凝器后放热冷凝成高压液体,在经节流机构降压后进入蒸发器,再次汽化,吸收被冷却介质(原料气和贫液)的热量,如此周而复始地循环,形成给原料气及贫液降温的过程。

##### 3.3.3 现场应用及效果分析

2015 年 6 月初投运新增冷水机组以来,原料气、贫液温度得到了大大的改善,同时减少了胺液循环泵负荷,降低的系统胺液循环量,未发生再生气冷却器管束硫堵现象,装置脱硫效果较佳(表 1,2)。

### 4 效益分析

(1)经济效益。保障产品质量合格。

(2)节约成本。再生气冷却器发生硫堵,造成了巨大的经济损失,近年5月至9月份,每隔15 d

表 1 重点部位参数对比

Table 1 Parameters of the key parts

参数	改造前	改造后
原料气进 MDEA 吸收塔温度/℃	64	35
贫液进 MDEA 吸收塔温度/℃	56	40
胺液循环量/(Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	24	20

表 2 脱硫效果参考数据对比

Table 2 Reference data of desulfurization effect

参数	2013 年 6 月	2014 年 6 月	2015 年 6 月
日均处理气量/(10 <sup>4</sup> Nm <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	44.00	49.34	50.24
进站原料气 H <sub>2</sub> S 浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	913.00	1 271.05	1 874.54
外输气 H <sub>2</sub> S 浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	116.23	211.16	3.50



左右需对再生冷却器管束清洗一次,随着环境温度的升高,发生硫堵的周期有可能缩短,根据实际情况每年非计划平均清理 8 次。清洗更换过程中,装置再生气放空气量达  $2\ 500\ \text{Nm}^3/\text{h}$ ,根据平均更换、试压、置换作业时间 4 h 进行计算,每次造成的天然气损失达  $10\ 000\ \text{Nm}^3$ 。以天然气价格  $0.8\ \text{元}/\text{m}^3$  进行计算,每年因再生气冷却器管束硫堵清洗,造成天然气放空经济损失为 6.4 万元。清洗再生气冷却器管束一次的施工费、材料消耗费用大概为 1.5 万元,设备吊装、拆卸、安装费用为 5 000 元,以每年最少进行非计划清洗 8 次计算,造成经济损失为 16 万元。采油三厂天然气处理装置避免再生气冷却器硫堵现象发生,每年可节约成本 22.4 万元。

(3)安全环保效益。采油三厂天然气处理装置脱硫工艺系统改造后,为产品销售、使用、运输提供了安全保障,减少了天然气能源的浪费,从而相应地降低了天然气燃烧生成  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_x$ 、粉尘污染物的产生量,对减轻大气污染加强环境保护具有重大的积极作用。避免了天然气放空管线长时间处于高温状态,有效地预防了放空管线发生腐蚀

刺漏、着火、爆炸等重大事故。

## 5 结论

通过工艺优化措施,可以完全杜绝产品不合格及再生气冷却器硫堵。该项目实施应用后,不仅为采油三厂天然气处理系统提供了长期安全、高效、平稳运行有力保障,杜绝了因脱水再生气冷却器堵塞造成的天然气体放空,减少了设备维护费用,产生了较好的经济效益,为天然气处理、投资设计及改造提供了一个经济、简便、高效的改造方案,此项目成果可更多地应用和推广。

### 参考文献:

- [1] 陈庚良.克劳斯法硫磺回收工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2007.
- [2] 中国石油股份有限公司.Q/SY30-2002 天然气长输管道气质要求[S].北京:中国石油股份有限公司,2002.
- [3] 马俊.醇胺法干气脱硫工艺在催化裂化装置上的应用[J].炼油与化工,2016(1):20-21.
- [4] 王智力,黄爱斌,陈平,等.N-甲基二乙醇胺溶液对  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  的吸收模拟[J].化工工程,2010,38(6):5-9.

(编辑 徐文明)

(上接第 120 页)

再换装井口,实现了科学补液,节约了泥浆、保护了油气层。已成功应用 58 井次,平均每井产生经济效益 18.43 万元,累计经济效益 1 068.94 万元,经济效益显著。

(3)该技术已在塔河油田及外围区块漏失井中全面推广,对于国内其它油田具有普遍的参考意义,推广应用前景广阔。

### 参考文献:

- [1] 焦方正,窦之林.塔河油田碳酸盐岩缝洞型油藏开发研究与实践[M].北京:石油工业出版社,2008.
- [2] 高永红,孙宝江.应用事故树法对深水井控进行风险评估[J].石油钻采工艺,2008,30(2):23-27.
- [3] 李流军,刘俊峰.声呐环空液面检测仪现场试验[J].内蒙古石油化工,2008,(10):16-18.

(编辑 叶德燎)