

天然气净化厂脱硫溶液性能优化及经济运行效果分析

向里 盛斌 唐忠渝 曹东 罗梦娟 (西南油气田公司天然气净化总厂, 重庆 400021)

摘要: 天然气净化总厂忠县分厂脱硫装置使用的 CT8-5 脱硫溶液, 因遭受上游开采环节化学药剂的污染, 这些药剂在脱硫过程中又发生了复杂的化学反应生成了新的物质, 导致溶液发泡、带液等现象。为确保装置长周期平稳运行, 忠县分厂通过脱胺液在线净化 UCARSEP™ 技术, 脱除溶液中的固体颗粒、热稳定盐、油等杂质, 效果显著, 净化处理后溶液指标得到较大的提升, 胺液热稳定盐含量降至 0.58%, 溶液净化后投加磷酸, 解决了再生质量差的问题, 同时降低了脱硫的液气比, 减少了能耗, 实现了装置平稳、经济、高效运行。

关键词: 天然气净化; 脱硫溶液; 性能优化; 经济运行

1 概述

CT8-5 溶液中含有机酸, 脱硫时与固体悬浮物, 胺液形成热稳盐, 使得胺液质量变差, 腐蚀系统导致脱硫系统运行不稳定、胺液发泡导致脱硫塔拦液, 净化气中硫化氢超标, 并增加了溶液损耗。

忠县分厂脱硫溶液因遭受上游开采环节化学药剂的污染, 在使用过程中这些药剂又发生了一系套复杂的化学反应生成了新的物质, 导致溶液发泡、带液等问题。

2017 年因 I 套脱硫系统 35t 溶液受严重污染, 导致溶液选择性差, 发泡严重, 系统波动较大。同年 7 月完成溶液更换后在吨桶内保存。

根据近期 I 套装置运行情况和净化气气质数据统计分析, 净化气中总硫、硫化氢含量接近新标准最高限值, 从运行参数分析 I 套装置 MDEA 溶液系统较脏且选吸效果较差, 导致净化气硫化氢含量在 4~6mg/m³ 波动, 容易造成净化气超过 GB17820-2018 一类商品天然气中硫化氢含量标准要求, 因此利用装置检修期间完成 I 套脱硫系统回收 51t 溶液的净化操作。经分析 I 套装置停产溶液热稳盐 2.16% 系统胺液外观呈黑色, 放置后有黑色沉淀物, 发泡高度试验较大。

2 脱胺液在线净化 UCARSEP™ 技术简介

为保装置长周期平稳运行, 在忠县分厂使用某公司提供的脱胺液在线净化 UCARSEP™ 技术, 脱除溶液中的固体颗粒、热稳定盐、油等杂质, 以恢复溶液性能, 保证系统稳定运行。

溶液净化系统装备串联式颗粒和离子型污染物净化脱除工艺, 可以去除 99% 以上粒径大于 1 μm 的颗粒物、和非离子型有机污染物 (如油脂、表面活性物质等)。离子型污染物主要通过专有技术 UCARSEP™

改进型电渗析工艺从溶液在脱除。

3 溶液净化过程

2021 年 8 月 18 日至 9 月 6 日共计 20 天, 将原 4.25% 的热稳盐降至 0.58%, 效果显著, 具体见表 1: 忠县分厂脱硫溶液净化效果。

3.1 净化过程

2021 年 8 月 23 日, UCARSEP™ 净化设备进厂执行净化操作。

第一阶段对 I 套脱硫装置回收至储罐 D-1203 I A 的 51t 胺液进行净化。通过泵送至 UCARSEPTM 装置, 再生后的溶液返回 D-1203 I B 储罐, 前期每小时处理量在 2.5m³, 为提高净化效果在第一遍净化结束后提高处理量在 6.5m³, 全天 24h 不间断运转。

第二阶段对吨桶暂存的废胺液, 在 8 月 30 日至 31 日将溶液转移到储罐 D-1203 I A, 并进行了稀释到浓度在 40% 左右溶液 35t。泵送至 UCARSEP™ 装置, 再生后的溶液返回 D-1203A I。

3.2 溶液净化效果

对脱硫溶液净化后溶液各项性能指标得到明显提升, 溶液由黑色、混浊、颗粒多变为淡黄色、清澈透明、无颗粒, 溶液发泡高度和消泡时间降低明显, 净化前后溶液的性状和成分分析如表 1 所示。

从表 1 的数据可看出, 胺液中热稳盐降至 0.58%; 氯离子也从 41mg/L 降至 10mg/L 以下; 酸根离子下降明显; 钠离子从 57ppm 下降至 < 51ppm; 铁离子从 27ppm 下降至 < 1ppm; 发泡高度从 > 125mm 降至 20mm; 发泡时间从 > 30s 降至 5s。

4 溶液净化后装置运行情况

4.1 情况简介

2021 年 9 月 10 日 I 套装置投产运行, 投产初期脱

硫系统运行平稳，产品中 H₂S 含量为 1.5~3.2mg/m³，9月11日~12日净化气中 H₂S 含量持续升高，维持在 4~6mg/m³，9月13日净化气中 H₂S 含量多次瞬时值超过 6mg/m³ 现象，通过减少原料气处理量维持装置运行，原料气处理量由 153 × 10⁴m³/d 降低至约 75 × 10⁴m³/d，贫液再生质量较差，贫液中 H₂S 含量 0.15~0.26g/L（贫液再生合格标准为 H₂S 含量小于 0.1g/L，一般在 0.02~0.05g/L 之间），具体见表 2 所示。

4.2 脱硫异常原因分析

根据 9月10日至15日的运行情况发现，当贫溶剂中 H₂S 含量低于 0.03g/L 时，净化气 H₂S 含量满足一类气标准，基本稳定在 1.8~3mg/m³，当贫液中 H₂S 含量达到 0.15g/L 时，需要降低原料气处理量才能实现净化气中 H₂S 含量低于 6mg/m³。

在检修期间进行了溶剂净化，目的是降低热稳定性胺盐、去除溶剂中颗粒和易导致发泡的油脂、表面

表 1 忠县分厂脱硫溶液净化效果

序号	项目	数据				性能指标
		I 套脱硫系统溶液		废旧溶液		
		净化前	净化后	净化前	净化后	
1	取样时间	2021-8-23 13:00	2021-8-25 8:00	2021-9-3 10:00	2021-9-6 11:00	/
2	温度 (°C)	32.8	27.9	26.9		/
3	胺液外观 (颜色、清澈度、颗粒)	黑色、混浊、颗粒多	淡黄色、清澈透明、无颗粒	黑色、混浊、颗粒多	淡黄色、清澈透明、无颗粒	透明、无颗粒
4	胺液发泡趋势 (发泡高度, 泡型, 消泡时间)	发泡高度 > 125mm, 消泡时间 > 30s, 泡沫较大	发泡高度: 20mm, 消泡时间 5s, 泡沫大小适中	发泡高度 > 125mm, 消泡时间 > 30s, 泡沫较大	发泡高度: 20mm, 消泡时间 5s, 泡沫大小适中	发泡高度 < 50mm; 消泡时间 < 10s
5	胺液 (pH)	9.75	10.56	10.3	10.74	/
6	胺液浓度 (wt%)	33.3	33.2	39.5	38	/
7	热稳定性胺盐含量 (wt%)	2.16	0.58	2.38	0.58	< 0.8
8	氯离子 (mg/l)	41	< 10	14455	< 10	< 100
9	钠离子含量 (ppm)	57	51	61	51	< 100

表 2 溶液净化后初期运行情况

日期	时间	原料气流量 (×10 ⁴ m ³ /d)	原料气 H ₂ S (g/m ³)	潜硫 (t/d)	溶液循环量 (t/m ³)	产品气 H ₂ S (mg/m ³)	蒸汽流量 (t/h)	贫液 H ₂ S 含量 (g/l)	备注
8月16日	9:00	161	9.17	14.8	35.4	3.33	4.64	0.02	净化前
8月19日	9:00	164	8.95	14.7	36.5	1.7	4.83	0.02	
9月10日	9:00	143	11.6	16.58	28	1.39	4.3	—	净化后
9月11日	9:00	141	13.4	18.89	30	1.78	4.3	—	
9月12日	9:00	143	12.16	17.4	30	1.07	4.24	—	
9月13日	9:00	140	10.62	14.9	30	4.39	4.3	0.02	
	18:50	90	11.14	10.1	37.6	6.03	3.98	0.23	
	22:00	70	9.76	6.8	36.8	3.24	4.44	0.15	
9月14日	10:30	72	10.54	7.6	36.8	3.4	4.19	0.15	
	15:00	70	9.01	6.3	36.3	3.22	4.17	0.16	
9月15日	11:30	75	10.03	7.5	36.7	3.06	4.32	0.14	
	16:00	75	10.02	7.5	36.7	1.89	5.17	0.14	

活性物质等。根据净化前、后的分析结果,净化实现了事先确定的净化目标。

存在问题:溶剂中存在的磷酸根(属于热稳定性胺盐的贡献组分之一)。根据磷酸根含量对应贡献的热稳定性胺盐约1wt%,已经高于净化指标0.8wt%。因此,由于系统溶剂的特殊性(溶剂原始组成含有磷酸贡献的热稳定性胺盐),和热稳定性胺盐净化指标设定值太低,导致部分磷酸根被脱除。

通过化验分析对比,I套脱硫溶液净化前后的主要差异在于以下几个方面:

- ①热稳定性胺盐由2.16wt%降低至0.58wt%;
- ②磷酸根由3000ppm降低至1000ppm;
- ③铁含量由27ppm降低至1ppm;
- ④有机酸根、氯离子和硫酸根等在装置运行过程产生的降解产物基本被完全脱除。

根据相关资料文献查找,表明在MDEA溶剂中加入少量磷酸使其pH值适当下降,可在保持净化度的条件下降低CO₂的共吸收率,因此在净化后的CT8-5的溶剂中加入磷酸根有助于改善溶剂的净化度。

5 溶液性能优化后装置经济运行情况

5.1 溶液性能优化实施过程

技术人员于10月11日,现场向3个吨桶内分别倒入0.5t脱硫溶剂,并分批次投加磷酸共计140kg,投加完成后与D-1203 I B罐内原溶剂进行循环搅拌。

在10月15日I列装置运行稳定后贫液H₂S再生效果好,达到贫液再生质量要求。

5.2 溶液优化后装置经济运行情况

本次溶剂优化投加磷酸后,整体的溶剂性能在装置的使用上大幅度提高,同时达到了节能降耗的目的,有以下几个方面的提高。

5.2.1 原料气的处理量增加

通过查找原料气处理量趋势,原料气流量从初始的 $153 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 提升至 $163.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,提升明显。

5.2.2 净化气H₂S含量降低

在同等处理负荷情况下,横向比较II列装置在运期间,净化气中H₂S约 4 mg/m^3 ,切换至I列后,净化气H₂S在 2.5 mg/m^3 左右,H₂S下降效果明显。

5.2.3 溶剂循环量降低

通过查找溶剂循环量变化趋势,原本的循环量在30t/h左右,优化后的在25t/h左右,优化效果明显。

6 溶液使用后的情况分析

溶液优化后与同期对比情况。溶液优化后使用60

余天,溶液性能较好,与溶液净化前2019年同期比较在溶液循环量由28t/h下降至21t/h,产品气H₂S含量由 4.29 mg/m^3 下降 1.03 mg/m^3 ,总硫由 14.6 mg/m^3 下降到 11.7 mg/m^3 ,CO₂共吸率由48.73%下降至43.6%。

7 结论

7.1 溶液净化效果满足要求

通过对脱硫溶液处理后溶液指标得到较大的提升,达到合同要求,I套装置溶液和废胺液溶液净化后胺液外观清澈,长时间静置后无沉积、无分层、无油粒,达到技术要求。

- ①净化后胺液热稳定盐含量0.58%,达到合同<0.8%要求;
- ②净化后胺液氯离子 $\leq 10 \text{ mg/L}$,达到合同<100mg/L要求;
- ③净化后胺液钠离子 51 mg/L ,达到合同<100mg/L要求;
- ④净化后胺液发泡高度20mm,达到合同<50mm要求;
- ⑤净化后胺液消泡时间5s,达到合同<10s要求。

7.2 溶液性能优化后满足要求

溶液净化后胺液热稳定盐含量降至0.58%,将胺液中的磷酸根由3000ppm降至1000ppm,造成胺液再生时H₂S解析困难,贫液中的H₂S含量偏高,产品气中H₂S含量偏高。溶液净化后投加磷酸,解决了再生质量差的问题,同时降低了脱硫的液气比,减少了能耗,实现了装置平稳、经济、高效运行。

参考文献:

- [1] 陈庚良.天然气处理与加工[M].北京:石油工业出版社,1997.
- [2] 王定金.天然气净化装置脱硫溶液发泡分析及控制措施[J].工程技术,2021(07):198-200.
- [3] 曹东,李显良,曾强,等.天然气净化厂MDEA脱硫溶液的发泡与预防[J].石油与天然气化工,2010(01):13-15.
- [4] 吴新民,康宵瑜.甲基二乙醇胺(mdea)脱硫溶液发泡影响因素和机理研究[J].天然气化工,2008(6):31.

作者简介:

向里(1990-),男,四川广汉人,工程师,2013年毕业于西南石油大学化学化工学院化学工程与工艺专业,大学学历(工学学士),现就职于中国石油西南油气田公司天然气净化总厂,从事天然气处理与加工研究工作。