

甲醇回收装置工艺运行优化研究

赵玉君¹ 呼延念超¹ 曹钦亮² 单巧利¹ 王遇冬¹

1. 西安长庆科技工程有限责任公司, 陕西 西安 710018

2. 长庆油田水电厂靖边燃气发电厂, 陕西 靖边 718500

摘要:

为了解决靖边气田甲醇回收装置塔底和塔顶产品甲醇浓度偏离设计值的问题, 需要从源头出发, 分析影响塔底和塔顶产品甲醇浓度的主要因素。随着气田不断开发, 原料含醇污水水质变化较大, 但装置参数依然按照原设计参数运行, 因此结合原料含醇污水甲醇浓度波动大、成分复杂、矿化度高的现状, 首先调整预处理单元加药制度, 其次对部分流程进行优化, 最后根据实际情况制定试验方案, 优化运行参数。通过流程调整、参数优化等, 得出不同含醇污水浓度下装置运行的最佳操作参数。同时针对目前甲醇回收装置运行中设备结垢等问题提出了改进建议。

关键词:

甲醇回收; 优化; 操作参数; 建议

文献标识码: B

文章编号: 1006-5539(2011)05-0024-04

0 前言

长庆气区靖边气田在采气过程中, 为了防止天然气在采出和集输过程中形成水合物堵塞管线, 在气井井口注入甲醇。为了降低运行成本和防止含醇污水污染环境, 需对污水中的甲醇进行回收。由于含醇污水携带有地层水、凝析油等使其组成和回收工艺变得较复杂^[1-3]。

该气田第一天然气净化厂配套建成甲醇回收装置2套, 设计处理含醇污水量分别为100 m³/d和50 m³/d, 主要以气田北区天然气集输系统的含醇污水为原料, 回收其中的甲醇。近年来由于含醇污水中甲醇含量波动大(冬季注醇量大, 污水中甲醇浓度较高, 夏天注醇量少, 污水中甲醇浓度较低), 装置参数调节受到影响。而且, 由于预处理后含醇污水中的悬浮物不能及时排除, 使装置运行中设备和管线腐蚀结垢问题依然存在。为了解决这些问题, 开展了甲醇回收装置

工艺运行优化的研究工作。

1 常压精馏装置工艺简介

含醇污水中不仅携带有地层水和凝析油, 还含有悬浮物, 矿化度高, pH值偏低而呈酸性。为防止此含醇污水引起甲醇回收装置设备的腐蚀、结垢和堵塞, 对其进行了预处理。预处理主要是调整污水的pH值至中性, 氧化污水中的还原性物质, 对污水中的悬浮物进行絮凝处理。

预处理单元加入的药剂名称及药量见表1。表1中的转水量系指转水泵将含醇污水池污水转至含醇污水储罐中的水量。

甲醇回收装置采用单塔常压精馏, 甲醇回收装置设计参数见表2。

收稿日期:

2011-07-20

基金项目:

中国石油天然气集团公司工程资助项目(CTEC076S-2010)

作者简介:

赵玉君(1975-), 女, 陕西礼泉人, 工程师, 1998年毕业于西南石油学院天然气加工专业, 现主要从事油气田集输设计工作。

表1 含醇污水预处理加药量

药剂名称	配药量 / kg	转水量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	加药量 / $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	泵行程 / (%)	药剂作用
2B	0.22	12	3	100	絮凝作用
NaOH	75	12	1	100	调节 pH 值
H ₂ O ₂	75L	12	0.45L	100	氧化作用
1# WT-225	12.5l	—	—	50	阻垢
2# WT-225	12.5l	—	—	100	阻垢

注:a)2B 加药泵理论最大排量 80 L/h;b)NaOH 加药泵理论最大排量 80 L/h;c)H₂O₂ 加药泵理论最大排量 36 L/h;d)WT-225 加药泵最大排量 36 L/h;e)预处理转水提升泵最大排量 20 m³/h;f)各加药箱容积 0.5 m³。

表2 第一净化厂甲醇回收装置设计参数

参数名称	2# 装置	1# 装置
处理含醇污水量 / $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	100	50
塔顶温度 / $^{\circ}\text{C}$	65.8	66 ~ 67
塔底温度 / $^{\circ}\text{C}$	105 ~ 110	105 ~ 110
进料温度 / $^{\circ}\text{C}$	90	90
回流液温度 / $^{\circ}\text{C}$	65.8	65.8
塔顶压力 /kPa	常压	122
塔底压力 /kPa	113 ~ 115	125 ~ 148
原料污水甲醇浓度 $w/(%)$	15 ~ 30	15 ~ 30
塔顶产品甲醇浓度 $w/(%)$	95	95
塔底甲醇浓度 $w/(%)$	≤ 0.1	≤ 0.1
回流比	2.8	2.5

2 装置运行现状及问题分析

2.1 含醇污水量和甲醇浓度变化情况

第一净化厂含醇污水量及其甲醇浓度在一年中变化较大,例如某年的统计数据见图 1。

由图 1 可以看出,一般夏季含醇污水量较小且甲醇浓度较低,冬季含醇污水量较大且甲醇浓度较高。

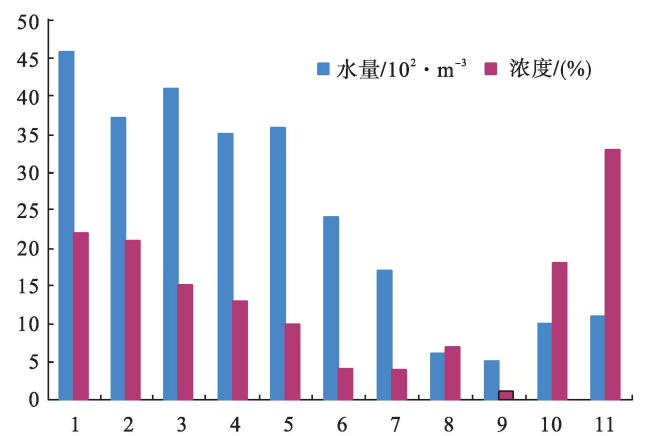


图 1 含醇污水变化情况

夏季含醇污水中甲醇浓度略低于甲醇回收装置的设计值。

2.2 装置运行现状及问题分析

2.2.1 产品甲醇浓度达不到设计要求

由于含醇污水甲醇浓度波动大,远偏离设计参数,致使甲醇回收装置塔顶产品甲醇浓度低于设计要求。

2# 甲醇回收装置的塔顶甲醇蒸气冷凝器冷却效果差,导致日常运行中精馏塔塔顶压力处于持续偏高(40~60 kPa),且处理量越大,塔顶压力越高,也是塔顶产品甲醇浓度偏低和塔底污水甲醇浓度偏高的原因之一。

为了查找塔顶冷凝器冷却效果差的原因,首先对 2# 甲醇回收装置的塔顶冷凝器换热面积以及循环水上水干管中的流速进行了核算^[4]。核算结果见表 3。

表3 不同进料条件下循环水上水干管的流速

含醇污水甲醇浓度 $w/(%)$	循环水干管流速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
	DN 50	DN 200
5	1.50	0.83
10	1.71	0.95
15	1.92	1.05
20	2.09	1.15
25	2.27	1.25

注:为了对比,表中还列出循环水在 DN 200 干管中的流速计算值。

按 GB/T 50102-2003 《工业循环冷却水设计规范》,配水干管设计流速宜采用 1.0~1.5 m/s。故由表 3 可知, DN 150 管线内的循环水流速处于上限。

因此可知,塔顶冷凝器冷却效果不佳,主要是因为冷凝器换热表面结垢导致传热效率降低所致。此外,循环水上水干管管径偏小也是需要考虑的一个因素。

2.2.2 甲醇预处理效果不理想

对现场运行数据分析可知,经过预处理后的含醇污水水质虽有所改善,但污水中油份仍然很高,最高达到 300 mg/L。分析原因主要是现有的压力除油器除油效果差。

同时,预处理加药量未随含醇污水水质变化及时调整,含醇污水储罐清污不及时等导致甲醇回收装置出现结垢、腐蚀,影响装置平稳运行。

3 改进措施及效果评价

3.1 2# 装置回流流程改进

将来自回流罐的液体经回流泵增压和换热器冷却后去精馏塔塔顶作为回流,如图 2 所示。

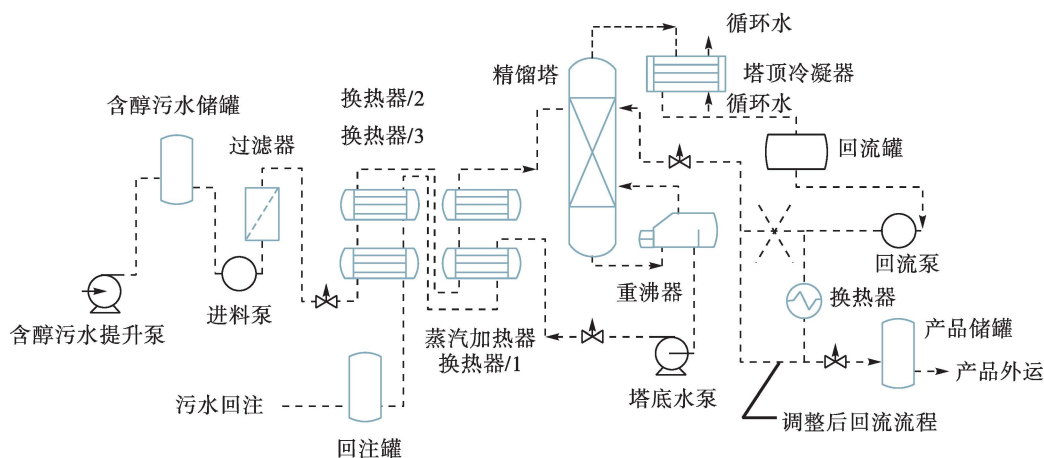


图2 塔顶回流液流程改造示意图

经分析,降低回流温度后虽在一定程度上提高了塔顶产品质量,但是也相应增加了塔底重沸器热负荷(回流温度每降低 1℃,塔底热负荷增加 11 kW 左右),故该种措施效果不大。

3.2 优化塔顶冷却方式

从上述分析可知,由于塔顶冷凝器循环水管束结垢严重,循环水上水管径较小导致 2# 装置运行不平稳。因此,将图 2 中塔顶冷凝器由水冷改为空冷,一方面可缓解第一净化厂循环水系统负荷过高的问题,另一方面可避免循环水系统腐蚀结垢影响塔顶冷凝器的冷却效果。改造后,有效地解决了塔顶压力不易控制的问题,并节约了能耗,见表 4。

表4 能耗对比表

冷凝器类型	名称	用量	能耗指标	能耗 /MJ
水冷器	循环水	82.41 t/h	4.19 MJ/t	345.31
空冷器(变频)	电	30 kW/h	10.89 MJ/kW·h	326.7

注:a)含醇污水处理量:4 200 kg/h;b)塔顶冷凝器冷却负荷:860kW/h;c)能耗指标摘自 GB/T 50441—2007《石油化工设计能耗计算标准》;d)循环水量为现场实际统计数据;e)空冷器耗电量为理论计算值。

3.3 装置工艺参数优化试验

针对含醇污水甲醇浓度波动大及目前精馏塔塔顶产品甲醇浓度低、塔底污水带醇等问题,对甲醇回收装置参数进行优化试验:

3.3.1 第一阶段

将不同甲醇浓度的含醇污水进料温度提高至泡点温度,但效果不佳,而适当降低其温度至泡点温度以下,反而有利于塔顶温度、回流量等参数的控制。

3.3.1.1 运行条件

原料含醇污水甲醇浓度在 5%~10%之间。塔底温度尽量控制在 105℃左右。进料温度控制在泡点温度左右。不同甲醇浓度含醇污水的泡点温度见表 5。

表5 含醇污水泡点温度表

甲醇浓度w/(%)	泡点温度 /℃	甲醇浓度w/(%)	泡点温度 /℃
5.00	95.30	16.00	88.00
6.00	94.50	17.00	87.00
7.00	93.70	18.00	86.60
8.00	92.80	19.00	86.00
9.00	92.00	20.00	85.50
10.00	91.40	21.00	85.00
11.00	90.50	22.00	84.30
12.00	90.00	23.00	84.00
13.00	89.30	24.00	83.70
14.00	89.00	25.00	83.00
15.00	88.50		

注:表中泡点温度是根据 HYSYS 软件模拟求得。

3.3.1.2 试验过程及效果

2# 装置开始试验时塔底污水甲醇浓度超标,虽将进料温度提至 85℃,但塔顶温度仍很难控制并升到 90℃以上。即使提高回流量(回流量达 2.5 m³/h),塔顶温度仍然很高,且塔压难以控制。最终,将进料温度仍控制在 80℃后,回流温度缓慢降低,同时回流量缓慢下降。由此可以得知,在现有工艺设备和含醇污水甲醇浓度较低情况下,靠提高进料温度至泡点温度无法解决目前存在的问题,但适当降低进料温度至泡点温度以下后,塔顶温度、回流量等参数反而比较好控制。

3.3.2 第二阶段

在精馏塔操作参数(塔底压力、温度)不变条件下,绘制精馏塔操作曲线图,利用图解法^[5]得出不同含醇污水甲醇浓度时塔顶产品甲醇浓度,见表 6。

3.3.2.1 试验条件

试验中所选用的含醇污水甲醇浓度分别为 7%~10%,10%~15%,16%~20%和 20%以上。稳定进料

量,调整进料温度和塔顶温度进行试验。

3.3.2.2 试验结果

2# 装置经过参数优化后,解决了其精馏塔塔底污

表6 不同原料水浓度下的产品浓度表

含醇污水甲醇浓度 w/(%)	塔顶产品甲醇浓度 w/(%)
<4	>80
5	88
10	93
15	95

表7 根据转水量及时调整的加药量

药剂名称	原配药量 /kg	原转水量 /m ³ ·h ⁻¹	现转水量 /m ³ ·h ⁻¹	建议配药量 /kg	泵行程 /(%)	药剂作用
2B	0.22	12	20	0.36	100	絮凝作用
NaOH	75	12	20	125	100	调节 pH 值
H ₂ O ₂	75L	12	20	125L	100	氧化作用

份的问题没有解决。

对含醇污水中油份高的问题,建议借鉴榆林气田污水预处理工艺,在埋地污油罐后增加凝析油罐及破乳流程。处理后的油份可降至 20 mg/L 以下^[6-7]。

4 结论及建议

a)在现有工艺设备下,通过调节进料温度低于泡点进料、调节塔顶温度等,在确保塔底污水甲醇含量符合回注指标要求的情况下,塔顶产品甲醇浓度由以前的 80 %~85 %提高到设计要求的 95 %。

b)在塔顶外回流量相同的前提下,降低回流温度可在一定程度提高产品质量,甲醇回收装置塔顶温度调节也有所改善。但是相应增加了塔底重沸器热负荷。

c)结合靖边气田含醇污水预处理情况,建议借鉴榆林气田含醇污水预处理工艺,增加污油处理设施,以确保回注水油份合格。

d)结合夏季含醇污水甲醇浓度低的现状,建议采用两塔常压精馏操作流程。目前两塔流程已经在苏里格气田第四天然气处理厂运行,其中高浓度含醇污水处理后产品可达到设计要求,但低浓度含醇污水处理

水带甲醇问题。同时,1#、2# 装置精馏塔产品甲醇浓度有了很大的提高。

3.4 预处理系统改造建议

近年来随含醇污水水质变化,按原加药制度处理后的含醇污水水质不能达到预期要求,主要表现在水中机杂有所回升等。因此,针对气田含醇污水水质的变化,根据预处理后水样的 pH 值、颜色、机杂等情况应及时对加药量进行适当调整,调整后加药量见表 7。

与此同时,还制定了详细的加药管理制度。运行一段时间后,含醇污水储罐的水样明显好转,只是油

还有待于进一步的试验。

e)针对目前 10 %浓度以上所取得的优化参数,下一步继续开展低浓度下的参数优化试验。

参考文献:

- [1] 王遇冬. 天然气处理原理与工艺(第二版)[M]. 北京:中国石化出版社,2011.82-85.
- [2] 韩强辉,商万宁,张耀刚,等. 长庆气田甲醇回收预处理药剂加注机理及改进措施[J]. 石油化工应用,2006,25(3):50-51.
- [3] 凌 斌,梁 玮. 甲醇生产与市场应用前景[J]. 天然气与石油,2008,26(3):51-53.
- [4] 谭天恩,麦本熙,丁慧华. 化工原理(上册)[M]. 北京:化学工业出版社,1995. 207-208.
- [5] 刘 峰,杨恒远,刘 波,等. 靖边气田含醇污水处理工艺优化[J]. 天然气工业,2007,27(5):124-125.
- [6] 周玉荣,张成虎,薛永强,等. 榆林气田含油含醇污水预处理工艺改造效果评价[J]. 天然气工业,2008,28(2):139-141.
- [7] 童富良. 钻井废水处理研究[J]. 天然气与石油,2008,26(1):64.