

# 固体脱硫工艺运行中的问题及解决方案

张贤波 喻友均 刘光炳 李 凯 王 瑞 曹 宏

中国石油塔里木油田分公司,新疆 库尔勒 841000

## 摘要:

固体脱硫剂脱硫法在塔里木油田有着较广泛的应用,为了充分认识固体脱硫在实际应用中的弊端,结合实际生产中该类型脱硫装置发生的一系列问题,认真分析出现这些问题的具体原因,从工艺、设备等多个角度说明该脱硫法存在的工艺弊端和对安全生产的严重影响。通过总结运行经验,进行了一系列技改措施,不断调整工艺和生产参数,确保装置的安全正常运行,并提高其经济性。实践证明,这些措施是行之有效的,可以最大程度消除固有工艺弊端、控制风险。

## 关键词:

固体脱硫剂;生产问题;技改措施;装置安全;成果

文献标识码:A

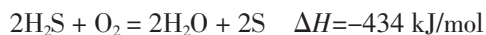
文献编号:1006-5539(2012)05-0031-03

## 0 前言

塔里木油田塔中六凝析气田脱硫站及 TZ243 井、ZG43 井等尾气回收站采用了固体脱硫剂脱硫工艺,该工艺一次性投资少、流程简单、脱硫效率高<sup>[1]</sup>,广泛应用于试采单井脱硫站。然而,固体脱硫法也存在一定缺陷,在工艺设计及实际生产运行时必须加以注意。

## 1 固体脱硫原理及工艺

固体脱硫剂实际是一种催化剂,脱硫剂孔隙表面天然气中的  $\text{H}_2\text{S}$  与液膜  $\text{O}_2$  发生反应,主要生成单质硫。反应机理可用下式表示:



在正常反应时,每 2 mol  $\text{H}_2\text{S}$  需要 1 mol  $\text{O}_2$ ,该放热反应产生的热量不大。反应生成了水,生成的单质硫

会被活性炭吸附,形成单质硫结晶<sup>[2]</sup>。

该类型脱硫装置根据脱硫剂的运行条件和要求配置相应的设备、管路、阀门及自动仪器仪表,通常有分离器、混合器、脱硫塔、空气系统(空气压力大于原料气压力)。简易工艺示意图 1。

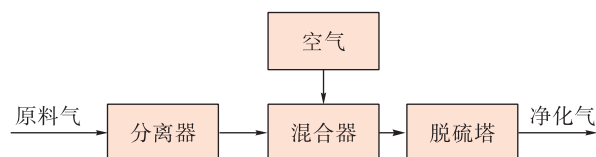


图 1 固体脱硫剂脱硫法简易流程图

## 2 固体脱硫装置的弊端

塔中油田目前有固体脱硫装置 6 座,其中塔中六凝析气田脱硫装置是一套高压装置,运行压力 10.5 MPa,于 2009 年 5 月投产。其余 5 套固体脱硫装置均

收稿日期:

2012-05-10

基金项目:

中国石油塔中六气田脱硫工程资助(Z2008-1)

作者简介:

张贤波(1982-),男,山东嘉祥人,工程师,学士,主要从事油田开采、油气处理方面工作。

应用于单井 CNG 尾气回收,为低压装置,运行压力为 0.6~0.8 MPa。认真仔细分析固体脱硫剂的脱硫工艺,结合现场经验,发现其存在一定的弊端。

### 2.1 净化气氧含量的腐蚀影响

固体脱硫装置需要在原料气进入脱硫塔之前注入压缩空气,空气中的  $O_2$  在脱硫塔内与  $H_2S$  反应,为了促进反应正向发展,提高脱硫效果,实际注入  $O_2$  量大于反应需要的量<sup>[3]</sup>。脱硫剂厂家提供  $O_2$  与  $H_2S$  的体积比值参考值为 2~5。据此,塔中六凝析气田脱硫装置  $O_2$  与  $H_2S$  的体积比值维持在 3 左右,脱硫塔出口净化气  $H_2S$  含量始终保持在  $10\text{ mg/m}^3$  以下。至 2009 年 9 月,脱硫装置运行 4 个月后,其外输管线发生刺漏,截至 2010 年 8 月,该外输管线已累计发生刺漏 74 次,其中爆管 2 次。刺漏的原因为管线底部发生了严重的点蚀。经过对管线材质进行腐蚀机理分析,结合专业机构检测,发现腐蚀的直接原因为  $O_2$  参与腐蚀。

塔中六凝析气田脱硫装置原料气  $H_2S$  浓度为  $450\text{ mg/m}^3$ , 日产气量为  $55\times 10^4\text{ m}^3$ , 注入空气的瞬时流量  $120\text{ m}^3/\text{h}$ , 计算得知,脱硫塔气出口中  $O_2$  的含量为  $823\text{ mg/m}^3$ , 其分压为 0.082 MPa。脱硫塔内富裕的  $O_2$  未完全参与反应,残余的  $O_2$  进入外输管线。在油田水、 $H_2S$  等物质的存在下,  $O_2$  加速了管线的腐蚀。

### 2.2 空气注入量对安全运行的影响

固体脱硫剂是一次性催化剂,不能再生,1 t 脱硫剂的市场价格在 2 万元左右,运行成本很高。为了降低运行成本,提高效益,脱硫剂达到穿透硫容(原料气  $H_2S$  含量与净化气  $H_2S$  含量相同时的累计硫容,此时脱硫剂已完全失去效果),才进行脱硫塔的切换。提高空气注入量可以有效地提高脱硫剂脱硫效果,延长脱硫剂使用寿命,为追求经济效益,  $O_2$  实际的注入量往往大于理论值,导致脱硫塔气出口管线内存在着一定残余  $O_2$ 。在  $O_2$  的催化下,  $H_2S$  与 Fe 发生反应,形成 FeS。FeS 是一种燃点很低的易燃物质,在运行温度较高时,发生燃烧,导致管线温度剧烈上升,严重时发生超压爆炸<sup>[3]</sup>。

### 2.3 空气注入流程的安全性

固体脱硫装置需要设置空气系统,压缩空气经过混合器与原料气混合。塔中六凝析气田脱硫装置在设计初期,空气混合器流程设置了一套旋启式止回阀、高压节流截止阀及调节阀,根据原料气的流量来调节空气的注入量。由于装置为高压运行,空气压缩机的背压高,在满足流量要求的同时提高压缩机气出口压力需要一定的响应时间,因此在原料气压力出现波动而升高时,压缩空气的压力调整跟不上原料气的波

动,就会出现原料气压力大于空气系统压力的情况,且止回阀失效时,原料气倒流进入空气系统,其中的  $H_2S$  与 Fe 反应,形成 FeS。在一定条件下,空气系统管道内 FeS 发生自燃,引发天然气与  $O_2$  的燃烧反应。

### 2.4 脱硫剂板结对硫容的影响

固体脱硫剂由活性炭为主体制作而成,对运行介质有严格要求,禁止油污、水等进入脱硫塔,否则容易发生板结。脱硫剂达到一定硫容,活性炭表面吸附大量单质硫,也容易发生板结现象。进入脱硫塔的原料气沿板结形成的特定通道流动,不能与脱硫剂充分接触,影响脱硫效果,降低脱硫剂的硫容,影响其经济性。同时,脱硫剂的板结给脱硫剂更换带来一定困难<sup>[4]</sup>。

2009 年 9 月,塔中六凝析气田脱硫装置在进行第一次脱硫剂更换时,发现脱硫塔内脱硫剂发生严重板结,使用人工和机械开挖均无效果。2010 年 12 月,该装置脱硫塔进液致使脱硫剂板结,造成脱硫剂使用 35 d 即失效的事件。经分析发现,原料气分离器液相电动球阀发生故障,导致分离器液位过高,原料气携液进入脱硫塔造成脱硫剂失效。

## 3 相应对策

通过对历次事故的分析和总结,制定了一系列措施来保证固体脱硫装置的安全、正常运行,提高其经济性。

### 3.1 严格控制空气注入量

不断调整空气注入量,对脱硫塔气出口  $H_2S$  及  $O_2$  含量进行长期监测,控制空气注入量的关键在于找到合适的氧硫比。2010 年 9 月后,将氧硫比从 3 逐渐调整为 1,此过程中,脱硫塔出口净化气  $H_2S$  含量始终为  $0\text{ mg/m}^3$ ,空气注入量与脱硫塔出口净化气  $H_2S$  含量曲线图见图 2。

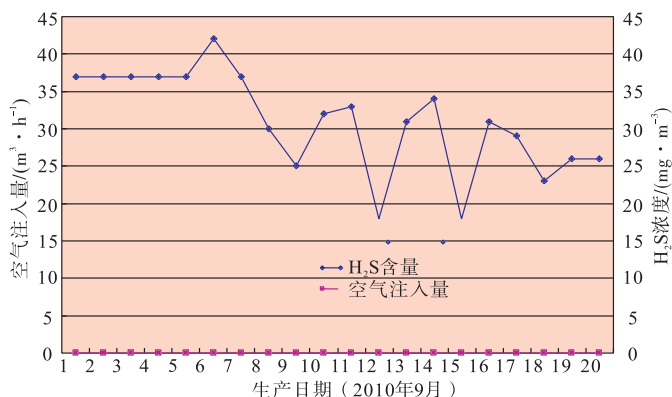


图2 空气注入量与脱硫塔出口净化气  $H_2S$  含量的曲线图

### 3.2 外输管线“气液分输”

2011 年 1 月塔中六凝析气田脱硫装置进行技术

改造,将原来掺入外输管线的凝析油剥离出来,实施“气液分输”,避免未经处理的凝析油所含的 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 对外输管造成的腐蚀。实施分输后,外输管线的平均刺漏频率由1周1次降低到2周1次。建议在进行类似的脱硫装置设计时,实施气液分输。

### 3.3 空气与原料气的压差

为防止高压原料气穿入至空气系统,对空气系统流程进行改造,设置两只并联的止回阀防止原料气反

窜;设置紧急切断阀,在原料气异常升高,空气系统压力无法满足时紧急切断阀会自动切断空气系统流程;设置压差传感器,监测空气与原料气系统的压差,正常保持在0.5 MPa,报警值为0.3 MPa,该值与空气系统自动调节阀、紧急切断阀、空气储罐联锁<sup>[5]</sup>,使空气系统压力始终大于原料气系统压力。改造后的空气系统流程示意图图3。

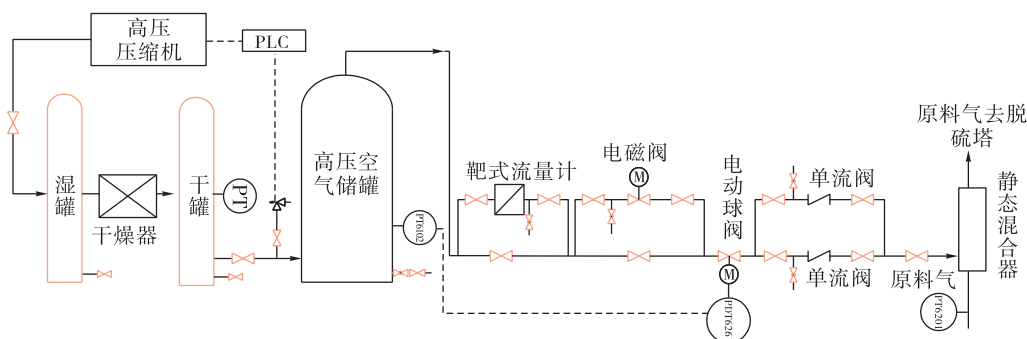


图3 改造后的空气系统流程示意图

### 3.4 控制脱硫塔及出口管线温度

固体脱硫剂对运行温度有一定要求,一般为25~35℃。脱硫剂在脱硫过程中会累积产生热量,为保证脱硫剂的脱硫效果,降低 $\text{FeS}$ 发生自燃的可能性,需对脱硫塔的运行温度进行适当控制,保持单井脱硫站原料气进气温度为20~25℃。除冬季脱硫塔出口净化气管线电伴热保持运行外,其余时间均不运行,避免出现局部温度过高的现象。

### 3.5 适度控制脱硫剂的硫容

提高脱硫剂硫容可以实现脱硫剂的最大经济性,但一味追求经济效益,会对安全生产带来严重影响。硫容过高造成脱硫剂板结,局部 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{O}_2$ 聚集会导致脱硫塔内壁严重腐蚀,板结后脱硫剂不容易更换。应严格参照厂家和设计院提供的正常硫容值运行,严禁超期使用脱硫剂。冬季运行时增加脱硫塔的排液次数,防止脱硫塔底部积液,避免底部脱硫剂板结,影响整体脱硫效果。

### 3.6 定期检查容器管线内防腐

由于脱硫塔及附属管线的气体有一定流速, $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{O}_2$ 均对容器的内防腐产生破坏作用,必须定期对脱硫塔及附属管线的内防腐进行检查。如出现防腐层鼓泡、龟裂、脱落,应及时修复,防止腐蚀的进一步发生,避免 $\text{H}_2\text{S}$ 与 $\text{Fe}$ 反应生成 $\text{FeS}$ 。

### 3.7 控制原料气纯净度

固体脱硫剂的运行条件比较苛刻,对原料气进入脱硫塔时携带的液滴、固体杂质颗粒、胶质或蜡质等

有相应要求,在设计时应充分考虑如何将原料气中的上述杂质去除,达到一定的纯净度。生产运行时应保持分离器的液位相对稳定,避免大的波动,应定期对原料气取样化验,及时调整生产。

## 4 总结

固体脱硫作为一种传统的脱硫法,适用于低含硫天然气、伴生气的脱硫处理,具有流程简单,设备少,操作简便等优点,随着脱硫剂技术的不断更新,在低含硫处理领域有其不可替代的作用。应该从工艺、设备、物料、人员上认真分析脱硫装置的弊端,针对问题,采取行之有效的措施,使脱硫装置平稳、高效、安全运行。

#### 参考文献:

- [1] 王京博.干法脱硫剂的优选及在地下储气库的应用[J].西南石油大学学报(自然科学版),2008,30(3):119-122.
- [2] 刘峰,李曙华,李琦.3018固体脱硫剂在长庆第一天然气净化厂的应用[J].石油与天然气化工,2000,29(3):130-132.
- [3] 马来福.渠县脱硫厂利用库存设备的概况和安全性评定[J].天然气与石油,1990,1(4):41-47.
- [4] 李国梁.固定床液化石油气脱臭催化剂和活性炭脱硫剂的研制[J].炼油设计,2002,32(6):30-32.
- [5] 李奎,蒋文.采气井站干法脱硫装置的应用与改进[J].天然气与石油,2003,21(1):31-35.