

酸气中烃含量对硫黄回收的影响及控制措施

陈运强

中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610041

摘 要:随着天然气工业的快速发展,环保对二氧化硫排放要求日益严格。硫黄回收装置是控制二氧化硫排放量的主要装置,从如下 5 个方面讨论了酸气中烃含量对硫黄回收装置的影响:主燃烧炉操作温度提高可能影响主燃烧炉的长期安全运行;降低硫黄回收装置硫收率;增加空气消耗量;影响硫黄质量;增加能耗。提出了 3 种降低胺法脱硫装置酸气中烃含量的措施:严格控制进入脱硫吸收塔贫液温度不低于原料天然气入塔温度,确保不因贫液温度低于原料天然气温度而引起液烃析出;完善富液闪蒸罐和酸气分离器撇油措施;优化富液闪蒸罐的设计操作参数。上述措施能够有效降低胺法天然气脱硫装置酸气中的烃含量,减小酸气对硫黄回收装置的影响。

关键词:硫黄回收;烃含量;脱硫装置;富液闪蒸

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2015.02.006

0 前言

胺法脱硫装置出来酸气一般送至后续的克劳斯类硫黄回收装置进行硫黄回收,若酸气中烃含量过多,则会对硫黄回收装置造成较大影响^[1-2]。

1 某厂脱硫装置简介

某天然气处理厂设有多列天然气处理装置,每列天然气处理装置包含砵胺法脱硫装置、分子筛脱水装置、低温克劳斯硫黄回收装置、轻烃回收装置。由于分期设计和建设,各列脱硫装置的富液闪蒸部分设计及操作参数略有不同:脱硫装置 A 采用 0.25 MPa 低压下、不加热闪蒸,闪蒸气不进入工厂燃料气系统,需单独处理,富液闪蒸温度随原料气及贫液入吸收塔温度变化而变化;脱硫装置 B 采用 0.5~0.6 MPa 下、加热至 60℃后进行富液闪蒸,闪蒸气直接进入工厂燃料气系统,闪蒸压力就受限于工厂燃料气系统的压力,一般不会低于 0.4 MPa。进厂的原料天然气既有油田伴生气又有凝析气,因此进入各列脱硫装置的原料天然气组成略有差异,脱硫装置 A、B 的原料天然气组成见表 1。由表 1 可见,进入脱硫装置 A、B 的原料天然气组成差异不大。由于原料天然气中重

烃含量较高,且为了脱除有机硫,脱硫溶液中配有物理溶剂,脱硫溶液对重烃的吸收量较大。在脱硫装置 B 投产试运过程中,发现当富液闪蒸条件为 0.6 MPa、60℃时,脱硫酸气中烃含量非常高,经现场调整操作参数,当

表 1 脱硫装置原料天然气组成

组份 ^a	脱硫装置 A 进料 气组成 x /(%)	脱硫装置 B 进料 气组成 x /(%)
O ₂	0.026 17	0.076 19
N ₂	2.213 56	2.611 63
CO ₂	0.354 47	0.333 65
CH ₄	81.770 84	80.396 99
C ₂ H ₆	8.118 05	8.877 46
C ₃ H ₈	4.168 76	4.273 68
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.710 53	0.737 19
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1.161 70	1.219 05
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0.284 35	0.274 35
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.252 55	0.236 71
C ₆ ⁺	0.059 06	0.044 86
H ₂ S	0.879 95	0.918 24
合计	100.000 00	100.000 00

注:^a有机硫组份的含量未检测。

收稿日期:2015-01-06

基金项目:国家重大专项“大型油气田及煤层气开发—阿姆河右岸中区天然气开发示范工程”(2011 ZX 05059)

作者简介:陈运强(1968-),男,四川武胜人,教授级高级工程师,学士,长期从事天然气处理工程设计与技术管理工作。

表 2 脱硫装置的富液闪蒸条件及其对应酸气组成

装置工况	闪蒸温度 /℃	闪蒸压力 /MPa	酸气组成 x_i /(%)								
			O ₂	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆
脱硫装置 A	50	0.25	0.139 7	69.18	25.80	0.143 9	1.074	1.598	1.120 8	0.802	0.140 5
脱硫装置 B 工况一	60	0.6	0.326 1	53.21	21.51	19.62	1.251	2.416	0.694 1	0.800 6	0.181 4
脱硫装置 B 工况二	60	0.5	0.058 81	68.69	23.96	0.581	1.29	2.885	1.289 2	1.032	0.216 9

富液闪蒸条件为 0.5 MPa、60℃时, 脱硫酸气中烃含量基本与脱硫装置 A 的酸气烃含量相当。各脱硫装置的富液闪蒸条件及其对应的酸气组成见表 2。表 1~2 中的原料天然气和酸气组成数据均来自装置运行过程中工厂的分析化验室取样分析报告。

2 酸气中烃含量对硫黄回收的影响

据资料介绍, 一般要求进入克劳斯类硫黄回收装置的酸气中烃含量(以 CH₄ 计)不超过 2%~4%, 烃含量过高会对硫黄回收装置的操作运行产生以下影响:

1)主燃烧炉操作温度提高, 有可能影响主燃烧炉的长期安全运行。以表 2 中脱硫装置 A 的酸气为例, 硫黄回收装置在运行过程中, 当配风量达到既满足硫黄回收燃烧三分之一的硫化氢, 又满足烃能完全燃烧的需要时, 主燃烧炉内的温度超过 1 400 ℃。为保障主燃烧炉的安全及长周期运行, 只好采取喷入蒸汽降温的措施, 把主燃烧炉内的温度控制在 1 400 ℃以下, 因该厂曾出现过因主燃烧炉长期在高温下运行而烧坏主燃烧炉衬里及炉体的情况。

2)降低硫黄回收装置硫收率。过多的烃类存在会增加反应炉内 COS 和 CS₂ 的生成量, 影响总转化率, 降温蒸汽的注入也会降低总转化率。有人曾经研究了烃、水汽对硫黄回收装置的影响, 其结果见表 3^[3]。空气不足时, 相对摩尔质量较高的烃类将在高温下和硫反应生成焦油, 后者会附着在催化剂表面, 严重影响催化剂活性, 而降低硫黄回收装置总硫转化率。在空气不足时, 还会生

表 3 烃、水汽对硫黄回收装置的影响

	基准	烃 1	烃 2	水汽
酸气组成 x_i /(%)				
H ₂ S	90.1	74.7	80.8	66.1
CO ₂	3.6	3.0	3.2	2.6
CH ₄	0.8	14.3	7.2	0.6
C ₂ H ₆	0.4	2.9	3.2	0.3
H ₂ O	5.1	5.1	5.1	30.4
H ₂ S 量/(mol·d ⁻¹)	10 478	10 478	10 478	10 478
酸气量/(mol·d ⁻¹)	11 635	14 028	12 973	15 855
硫收率/(%)	95.4	92.5	93.4	94.0
尾气量/(mol·d ⁻¹)	32 047	54 835	45 777	36 312
尾气焚烧燃料气耗量/(m ³ ·d ⁻¹)	12 372	21 169	17 673	14 019

成炭黑, 炭黑会附着在催化剂表面, 也会降低硫黄回收装置总硫转化率。

3)增加空气消耗量。为了不影响硫黄回收装置后续设备的运行, 酸气中携带的烃需在主燃烧炉中完全燃烧, 这就需要配入适量的空气, 以表 2 中脱硫装置 A 出来的酸气为例, 在不考虑酸气中烃含量时, 空气与酸气的配比比值约为 1.73:1, 将烃完全燃烧需要的空气与酸气的配比比值约为 3.08:1, 空气消耗量增加了约 78%, 从现场运行数据来看, 只有当空气与酸气的配比比值约为 3 时, 硫黄的颜色才基本正常。若酸气中烃含量超过设计预测值, 可能会因为风机的风量不够而降低装置的处理能力, 使硫黄回收装置与前面的脱硫装置处理能力不匹配, 从而影响整过工厂的天然气处理能力。

4)影响硫黄质量。处理表 2 中脱硫装置 A 的酸气的硫黄回收装置在投产试运初期, 由于没有对酸气进行全组份分析或提供给操作人员的分析数据只出现总烃含量(该烃含量没有折算为以 CH₄ 计), 投产初期空气与酸气的配比比值约为 2。装置出硫黄时硫黄是黑色, 因此不断加大空气与酸气的配比比值, 直至空气与酸气的配比比值超过 2.6 以后, 才没有黑硫黄出现, 空气与酸气的配比比值约为 3 时, 硫黄的颜色才基本正常, 但此时的液体硫黄凝固后颜色还是有点暗淡, 不是通常的亮黄色, 说明酸气中烃含量过高对硫黄的质量有较大影响。

5)增加能耗。酸气中烃含量增高, 为保障硫黄质量, 需增加配风量, 风机的功率就会升高。由表 3 可知, 酸气中烃含量增高, 尾气焚烧需要的燃料气量也相应大幅增加。这些都会增加能耗。

3 降低酸气中烃含量的措施

采用醇胺的水溶液脱硫时, 酸气中的烃含量相当低, 即使处理凝析气或油田伴生气, 只要进入脱硫吸收塔贫液温度不低于原料气温度(即无液烃析出), 富液闪蒸罐和酸气分离器有完善撇油措施, 这通常不是一个需要给予特别关注的问题。但是对于砵胺溶液之类的化学物理溶剂, 由于其对烃类的溶解度较高, 如果装置设计或操作不当, 酸气中烃含量会相当高。下面重点讨论对于砵胺法脱硫装置, 降低酸气中烃含量的措施。

1)严格控制进入脱硫吸收塔的贫液温度不低于原料天然气入塔温度, 确保不因贫液温度低于原料天然气

温度而引起液烃析出。特别是凝析气和油田伴生气,因原料天然气中重烃含量较高,应特别注意,一般需贫液温度比原料天然气温度高 3~5℃。

2)完善富液闪蒸罐和酸气分离器撇油措施。溶液在脱硫吸收塔吸收的重烃大部分在富液闪蒸罐处以液态形式存在,若不能在富液闪蒸罐处分离出来,则将随溶液一起进入溶液再生塔,由于溶液再生塔的压力更低,部分重烃会汽化进入酸气中,从而增加酸气中烃含量。对于重烃含量高的天然气脱硫装置,通常还发现在再生酸气分离器中有液析出,若不在此处分离出来,液体会累积,并通过酸水回流又返回再生塔中,从而进一步增加酸气中烃含量。因此,必需完善富液闪蒸罐和酸气分离器撇油措施。富液闪蒸罐的撇油方法较多:可采用带隔板的分离器,通过控制溶液和油的界面来撇油;可采用三相分离器进行撇油;可采用带视窗的分离器来撇油。从现场使用情况来看,由于溶液和油的界面检测比较困难,采用带隔板的分离器以及通过控制溶液和油的界面来撇油这两种方法使用效果不太好。某项目采用三相分离器进行撇油,旁边也设置了视窗,发现撇油效果也不好,后通过视窗观察发现,富液闪蒸罐类液面不断翻滚,影响了撇油效果。另有几套脱硫装置富液闪蒸采用了带视窗的分离器来撇油,使用效果较好,有的装置每个操作班都需撇油一次,有的装置一天撇油一次。因此,建议富液闪蒸罐采用带视窗的分离器来撇油。酸气分离器撇油通常都使用带视窗的分离器来撇油,现场使用效果较好,有的装置每个操作班都需撇油一次,说明酸气分离器处析出的油可能很多。

3)优化富液闪蒸罐的设计操作参数。由表 2 可见,闪蒸罐的操作温度、压力对闪蒸效果影响很大,温度越高,闪蒸效果越好,压力越低,闪蒸效果也越好。目前,常用的富液闪蒸方式有两种,一种是采用低压(约 0.25 MPa)下、不加热闪蒸,闪蒸气不进入工厂燃料气系统,需单独处理,富液闪蒸温度随原料气及贫液入吸收塔温度变化而变化。另一种是采用 0.5~0.6 MPa 下、加热至 60℃后进行富液闪蒸,闪蒸气直接进入工厂燃料气系统,闪蒸压力就受限于工厂燃料气系统的压力,一般不会低于 0.4 MPa。从表 2 还可以看出,对于非常富的油田伴生气,采用这两种富液闪蒸方式,酸气中的烃含量都还是比较高,对后续硫磺回收装置的运行影响还是比较大,有进一步优化的空间,有必要对这两方式进行综合,以进一步降低酸气中的烃含量。因此,可在低压(约 0.25 MPa)下、加热至 60~70℃后进行富液闪蒸,闪蒸气不进入工厂燃料气系统,可以单独供给锅炉房蒸汽锅炉使用。结合其它工厂的运行数据,为控制酸气中烃含量,建议对于气田气类重烃含量少的贫天然气脱硫装置,富液闪蒸采用 0.5~0.6 MPa 下、加热至 60℃左右进行富液闪蒸,闪蒸气直

接进入工厂燃料气系统;对于油田伴生气类总烃含量高的富天然气脱硫装置,富液闪蒸采用低压(约 0.25 MPa)下、加热至 60~70℃后进行富液闪蒸,闪蒸气不进入工厂燃料气系统,单独供给锅炉房蒸汽锅炉使用。

4 结论

1)酸气中重烃含量过多对硫磺回收装置的影响较大,会提高主燃烧炉操作温度或影响主燃烧炉的长期安全运行、降低硫收率、增加空气消耗量、影响硫磺质量、增加能耗。因此,需尽可能降低酸气中烃含量。

2)对于采用醇胺溶液脱硫的装置,只需控制进入脱硫吸收塔贫液温度不低于原料气入塔温度(即无液烃析出),且富液闪蒸罐和酸气分离器有完善的撇油措施,就可以很好地控制酸气中烃含量。

3)对于采用砵胺法脱硫的装置需同时采用三种措施来控制酸气中烃含量。其一是严格控制进入脱硫吸收塔贫液温度不低于原料天然气入塔温度,一般需贫液温度比原料天然气温度高 3~5℃。其二是完善富液闪蒸罐和酸气分离器撇油措施,建议富液闪蒸罐和酸气分离器都采用带视窗的分离器来撇油。其三是优化富液闪蒸罐的设计操作参数,建议对于气田气类重烃含量少的贫天然气脱硫装置,富液闪蒸采用 0.5~0.6 MPa 下、加热至 60℃左右进行富液闪蒸,闪蒸气直接进入工厂燃料气系统;对于油田伴生气类重烃含量高的富天然气脱硫装置,富液闪蒸采用低压(约 0.25 MPa)下、加热至 60~70℃后进行富液闪蒸,闪蒸气不进入工厂燃料气系统,单独供给锅炉房蒸汽锅炉使用。

参考文献:

- [1] 周平,陈运强,彭磊,等.天然气净化厂引进技术消化吸收的现状和发展方向[J].天然气与石油,2005,23(5):28-30.
Zhou Ping, Chen Yunqiang, Peng Lei, et al. Research and Utilization Status and Development Trend of Imported Technologies in Natural Gas Purification Plant[J]. Natural Gas and Oil, 2005, 23(5): 28-30.
- [2] 陈运强.克劳斯硫磺回收装置主风机选用[J].天然气与石油,1996,23(1):29-33.
Chen Yunqiang. Selection of Main Blower in Claus Sulfur Recovery Unit [J]. Natural Gas and Oil, 1996, 23(1): 29-33.
- [3] 王开岳,汪付理,李志良,等.天然气净化工艺——脱硫脱碳、脱水、硫磺回收及尾气处理[M].北京:石油工业出版社,2005.
Wang Kaiyue, Wang Cunli, Li Zhiliang, et al. Natural Gas Purifying Process: Desulfuration and Decarbonization, Dehydration, Sulfur Recovery, and Tail Gas Treatment [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2005.