

伴生气脱硫工艺与技术研究

贺陈琴

(中油(新疆)石油工程有限公司设计分公司 新疆克拉玛依 834000)

摘要: 油气田采出的天然气中常含有 H_2S 、 CO_2 等酸性组分, 会导致设备和管道的腐蚀。本文根据某油田伴生气组分, 通过对比分析不同潜硫量的净化工艺, 探讨伴生气采用羟基氧化铁和三嗪溶液脱硫工艺的可行性。

关键词: 伴生气; 硫化氢; 潜硫量; 羟基氧化铁; 三嗪溶液

1 天然气脱硫方法选择的主要影响因素

油气田采出的天然气中常含有 H_2S 、 CO_2 等酸性组分, 有的还含有 RSH (硫醇)、RSR (硫醚) COS (羰基硫) 等有机硫化物。 H_2S 和 CO_2 的存在, 会导致设备和管道的腐蚀。 H_2S 是强烈的神经毒物, 对粘膜有强烈刺激作用。长期低浓度接触, 引起神经衰弱综合征和植物神经功能紊乱, 严重影响身体健康。硫化物燃烧后会对大气环境造成污染, 现行国家标准《天然气》(GB17820) 进入长输管道的天然气应符合一类气的质量要求, 一类天然气技术指标要求硫化氢含量 $\leq 6\text{mg}/\text{m}^3$, 总硫含量 $\leq 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在天然气净化中选择脱硫方法时一般需要考虑以下几个因素:

外部因素是影响选择最主要的一个方面, 包括天然气原料中 H_2S 和各种有机硫含量的多少, 以及天然气的处理量和操作条件等。这决定了脱硫难易程度和需要处理的气体流量。此外, 净化后的天然

气的温度、压力标准以及是否需要选择性脱除 H_2S 或其他酸性气体, 也是重要考量。内部因素主要考虑不同脱硫方法本身的优缺点, 如对公用设施的要求程度、能耗水平、设备形式以及产生废物的情况等, 这与外部条件的匹配程度也很重要。同时也需要权衡脱硫方法本身的可靠性和与外部条件的适应性。经济因素包括投资建设成本、日常操作维护费用以及原辅材料的成本, 这将直接影响脱硫项目的经济效益和成本控制能力。技术选择应同时兼顾技术可行性与经济合理性。总之, 选择脱硫方法时需要综合分析这些内外经济等多个方面影响因素, 以找到最优的技术路线。

2 天然气性质

以下列油田伴生气为例, 伴生气组分和 H_2S 含量检测详见表 2 和表 3。

表 1 天然气技术指标

项目	一类	二类
高位发热量 $^{ab}/(\text{MJ}/\text{m}^3)$	≥ 34.0	≥ 31.4
总硫 (以硫计) $^a/(\text{mg}/\text{m}^3)$	≤ 20	≤ 100
硫化氢 $^a/(\text{mg}/\text{m}^3)$	≤ 6	≤ 20
二氧化碳摩尔分数/%	≤ 3.0	≤ 4.0

a 本标准中使用的标准参比条件是 101.325kPa, 20℃。
b 高位发热量以干基计。

表 2 伴生气组分表

组分名称	含量 (mol/mol), %	组分名称	含量 (mol/mol), %
甲烷	74.90	异戊烷	1.16
乙烷	7.02	正戊烷	1.33
丙烷	4.59	己烷	0.60
异丁烷	2.12	庚烷	未检测出
正丁烷	2.23	氮气	3.58
二氧化碳	2.46	氧气	/
计算分子量	/	相对密度	0.7997
高位发热量, MJ/m^3	46.63	低位发热量, MJ/m^3	42.38
备注	上述相对密度、真实密度、高位发热量、低位发热量的结果均为 20℃, 101.325kPa 条件下的值。		

表 3 硫化氢含量检测表

检测日期	2023.10.21	2023.10.26	2023.11.9	2023.11.17	2023.11.22	2023.11.29	2024.1.31	2024.2.23	2024.3.15
H_2S 含量 (mg/m^3)	42.6	42.6	35.5	196	226	85	71	56	11.36

通过对原料气组分和 H_2S 含量检测分析可知, 原料气 H_2S 含量在 11.36~226 mg/m^3 之间波动。考虑到规范要求、硫化氢对设施的腐蚀及硫化氢的有毒性, 原料气需要脱硫。

3 脱硫工艺

3.1 脱硫工艺介绍

从天然气中脱除 H_2S 有多种方法, 从脱硫采用介质的物理表现性质来说有湿法与干法两大类。

1) 湿法包括胺法和湿式氧化法, 胺法有如 MDEA 法、MEA 法、DEA 法、DIPA 法、砵胺法、混合胺法等, 都得到较好的应用, 并配套克劳斯硫回收装置和尾气处理装置, 适用于大规模天然气、炼厂气硫磺的回收和处理。工艺复杂, 投资高。其中, MDEA 法具有腐蚀性小、再生能耗低等优点, 在天然气净化中得到了普遍推广应用。

湿式氧化法是一种常见的小规模 H_2S 脱硫方法。它利用 ADA、栲胶等氧化剂, 在水溶液中将 H_2S 直接转化为元素硫, 实现脱硫, 脱硫液可以循环使用。这种方法适用于规模较小的脱硫处理。

但是, 由于反应机理的限制, 它的单次脱硫硫容较低, 为了保证脱硫效率需要更换大量脱硫液, 这增加了操作成本。此外, 氧化反应消耗能量, 其电耗较高。同时由于硫易在管道内积聚形成硫堵, 影响通量。最后, 部分脱硫剂废液处理不当可能会二次污染环境。

2) 干法脱硫包括可再生方法、分子筛法、膜分离法等。

干法脱硫是最古老的从气体中脱除 H_2S 的方法, 基于酸性组分在固体脱硫剂表面的吸附, 或与脱硫剂中的某组分发生反应, 常用的脱硫剂有氧化铁 (海绵铁)、氧化锌法、活性炭、分子筛等。干法工艺通常适用于低含硫天然气处理, 虽然大部分干法工艺所用脱硫剂均不能再生, 但具有流程短、辅助支援系统简单、操作弹性大、

脱除程度高、能耗小、投资低等优点,特别适用于气体精细脱硫。由于此法吸附剂硫容量较低,故操作成本较高,通常适用于潜流量 $\leq 0.2\text{t/d}$ 的低潜流量和中含硫短时间试采井站的含硫天然气处理。

针对不同潜流量采用的净化处理工艺方法见表4。

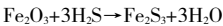
3.2 脱硫工艺比选

主次主要对无定型羟基氧化铁脱硫和三噻脱硫进行比选。

① 无定型羟基氧化铁脱硫

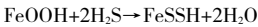
固体脱硫选用无定型羟基氧化铁脱硫剂是以“无定型羟基氧化铁”为主要成分,添加特殊助剂而成的球形或条形脱硫产品,主要用于天然气、油田伴生气等气体中的 H_2S 的精脱除。该剂脱硫速度快、硫容大、精度高、耐水性好,脱硫过程无需补氧,含饱和水情况下能高效脱硫。

普通氧化铁脱硫剂硫容低,在 CO_2 系统中容易失活,其反应机理为:



具体来说,当 H^+S 进入脱硫系统时,它会在反应介质中,也就是饱和水环境中,发生离解,生成 HS^- 和 S^{2-} 等负离子。这些负离子随后与无定型羟基氧化铁表面晶格中的羟基离子(OH^-)和氧离子(O^{2-})发生亲核置换反应,生成 FeSSH 等产物,从而实现 H_2S 的脱除。这里,水作为反应介质起着重要作用。当水含量适中时,利于 H_2S 在水中离解,

同时也不会使脱硫剂浸润在水中,这就有利于负离子向脱硫剂表面扩散,实现高效的脱硫反应。但水含量如果太高或太低,均不利于反应,从而导致硫容下降。



无定型羟基氧化铁脱硫剂其主要活性组分为无定型羟基氧化铁(FeOOH)。由于该型脱硫剂特殊的制备工艺,不同于普通碱性氧化铁性脱硫剂,产品呈中性,不会与二氧化碳发生反应,尤其适用于 CO_2 体系中 H_2S 的脱除。

② 三噻脱硫

具体来说,噻分子为环状胺,其氮原子强烈的吸电子性质使环上碳具有很强的亲电性。在强碱性环境下,噻分子的氮原子会被质子化,从而进一步增强其环上碳原子的亲电性。这就为 H_2S 分子的亲核进攻创造了条件。 H_2S 作为亲核试剂,会与三噻分子的亲电碳发生亲核加成,生成对应的亲核加成产物。随后,通过还原反应,可以实现 H_2S 从加成产物中脱除。正是基于三噻分子这一独特的结构性质,它能够高效地与 H_2S 发生亲核加成,实现 H_2S 的有效脱除。这也是三噻脱硫技术成本低、脱硫效果好的重要原因。

③ 方案比选

无定型羟基氧化铁脱硫和三噻脱硫的工艺比选见表5。

表4 不同潜流量净化处理工艺方法

工艺方法特点	干法(氧化铁)	胺法+克劳斯回收(及/或尾气处理)	胺法+直接氧化法	常规液相氧化还原法
潜流量	$< 0.2\text{t/d}$	$\geq 5\text{t/d}$	$0.2\text{t/d} \sim 5\text{t/d}$	$0.2\text{t/d} \sim 5\text{t/d}$
运转连续性	可不连续	连续	连续	连续
公用工程	不需要	需要	需要	需要
污染物	无气液污染,但固体废弃物需进一步处理	SO_2 , 可达标排放	H_2S , 废气达标排放	H_2S , 废气达标排放
工艺复杂性	简单	复杂	较复杂	较复杂
建设周期	短	长	较长	较短
装置投资	少	大	较大	较少
人员配置	少	多	较多	较少
特点	脱除 H_2S 但不脱除 CO_2 , 投资费用低,有废料处理问题。	脱除 H_2S 和 CO_2 , 尾气需要进行硫磺回收,总投资及运行费较高	H_2S 净化度高,将脱硫和硫回收联为一体,一般不脱除 CO_2 ,溶液循环量大,再生能耗低,废液处理难。	脱除 H_2S 但不脱除 CO_2 , 投资费用低,有废料处理问题。

表5 脱硫工艺方案比选

项目	方案一:干法脱硫(推荐)	方案二:三噻脱硫
脱硫剂	无定型羟基氧化铁	三噻脱硫剂
工艺方案	原料气通过分离器后,经过橇装脱硫塔,吸附脱硫。	原料气通过分离器后,进入脱硫橇。三噻脱硫剂通过加注橇注入脱硫橇中进行脱硫。
主要设备	脱硫塔2台,尺寸:DN2200 $\times$ 7500mm	脱硫塔4台,尺寸:DN2400 $\times$ 4000mm 循环喷淋泵4台, Q=10m ³ /h
占地面积	3.5m $\times$ 17m	5m $\times$ 20m
硫溶剂回收	具备资质的厂家进行回收处理。	产生的有机多硫化物溶液需经破乳脱水工艺处理后,随水排出,注回油井或作为生产污水。
脱硫剂消耗	86.4t/年	228t/年
可比设备投资	310万元	500万元(含破乳费用)
运行费用	155.52万元/年	342万元/年
一次性设备投资+15年运行费用折现	2642.8	5630
优点	脱硫剂更换频率低,维护工作量较小,安全风险少。	无需专业人员更换脱硫剂;无废固产生。
缺点	废弃脱硫剂需由专业公司处理。	每50天更换1次脱硫剂,维护工作量大;运行费用高。
比选推荐	推荐	不推荐

4 结论

根据上述比选,固体吸附脱硫的更换频率更低,维护工作量较小,运行费用低,一次性投资+15年运行费用折现费用最低,故推荐原料气固体吸附脱硫(脱硫剂选择无定型羟基氧化铁)。

5 展望

干法脱 H_2S 是利用固体脱硫剂吸附或者是转化作用,将 H_2S 变成单质硫或者形成其它固体化合物。该工艺具有流程短、辅助支援系统简单、操作弹性大、脱除程度高、能耗小、投资低等优点,特

别适用于低含硫气体(含硫量 $\leq 0.1\text{t/d}$)脱硫处理。开发价格低廉、易于获得、效果较好的脱硫剂意义重大。

参考文献:

- [1] 刘聪, 孙亮. 羟基铁脱硫剂的研究[A]. 辽宁化工, 2023, 52(07): 970-973.
[2] 钟靖弘. 环保设计中的脱硫工艺与技术研究[A]. 中华建设, 2024(02): 178-180.