

长庆气田第二净化厂 MDEA 脱硫溶液发泡原因 (I)^{*}

——脱硫装置的拦液原因分析

吴金桥¹ 张宁生² 吴新民² 王新强² 李曙华³

(1.西安交通大学能动学院 2.西安石油大学 3.长庆油田第一采气厂)

吴金桥等.长庆气田第二净化厂 MDEA 脱硫溶液发泡原因 (I)——脱硫装置的拦液原因分析.天然气工业, 2005;25(4):168~170

摘要 长庆气田是向京津地区供气的基地,净化厂正常运行至关重要。长庆气田天然气第二净化厂 MDEA 脱硫装置拦液情况频繁发生,严重影响了装置高效、平稳运行。同时,溶液发泡还会引起雾沫夹带,导致大量胺溶液随气流被带走,使溶液损耗急剧增加,造成了严重的经济损失。通过对塔板负荷性能参数的验算和对脱硫溶液及原料气组分的分析研究,找到了脱硫溶液严重发泡是造成脱硫装置拦液的真正原因。初步研究表明,脱硫溶液污染、脱硫溶液高的 CO₂ 负荷及原料气处理量的突然增大是造成脱硫液发泡严重的主要因素。结合现场实际情况,提出了脱硫装置发生拦液后的初步处理措施。

关键词 长庆气田 天然气 净化 脱硫 溶液 发泡 原因 脱硫装置 拦液

一、脱硫装置拦液原因分析

1.塔板负荷性能参数的验算

长庆气田天然气第二净化厂(以下简称“二厂”)MDEA 吸收塔是典型的浮阀塔,内设 18 层 F2410 型 \varnothing 2400 浮阀塔盘,每层 526 个浮阀。板上液流形式是单流型,在吸收塔 14 块、18 块塔盘分别设置贫胺液入口,确保净化气的质量指标。

设计原料气正常进气量为 $375 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,可控最大进气量为 $449 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 、最小进气量为 $187 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。MDEA 溶液循环量为 $135 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

吸收塔操作压力 5.15 MPa,操作温度 45.5℃。原料气在 3~18℃、5.15 MPa 的条件下自集配气总站进入吸收塔,用 40% MDEA 贫液脱除天然气中酸性气体,吸收后湿净化气送至脱水装置。

采用相关模型及软件对操作参数条件下的塔板负荷性能进行了验算^[1~4],结果如表 1 所示。

通过对实际参数的验算及装置投产运行的一个多月来看,MDEA 吸收塔的操作参数都在装置的正常运行范围之内。因此二厂脱硫装置的工艺设计是完全合理的,不存在发生拦液的因素。

表 1 塔板负荷性能参数验算表

项 目	计算值
最低循环量	4.52 m ³ /h
最高循环量	157.32 m ³ /h
最小处理气量	224 × 10 ⁴ m ³ /d
最大处理气量	459 × 10 ⁴ m ³ /d

2.脱硫溶液分析

造成脱硫装置拦液的另一个可能因素就是 MDEA 脱硫溶液发泡严重。因此,对脱硫溶液进行了以下初步分析。

(1)纯 MDEA 液组分分析

二厂使用的是浙江大学(以下简称浙大)MDEA 液,对其纯组分进行了水分含量、总胺含量的测定,用岛津 GC-2010AF 气相色谱仪对其进行了色谱分析,并与长庆气田第一净化厂(以下简称“一厂”)正常使用的江苏武进纯 MDEA 和浙大纯 MDEA 进行了对比,结果见表 2。

从表 2 可看出,二厂使用的纯 MDEA 液水分含量最高,总胺含量最低;而且,从色谱分析看,三种纯 MDEA 液组分不一样,其中以二厂使用的纯 MDEA 峰数最多。由于没有标样,因此无法对纯液中杂质

* 本文为长庆油田资助项目“脱硫剂溶液发泡原因分析研究”的部分研究成果。

作者简介 吴金桥,1975 年生;2001 年毕业于原西安石油学院,获得硕士学位,现在西安交通大学攻读博士学位,主要从事能源转化与环境保护方面的研究。地址:(710049)陕西省西安市西安交通大学能动学院博士 120 班 1397 信箱。电话:13359180592。E-mail:jinqiaowu@163.com

表2 纯 MDEA 液组分分析对比表

样品	水分含量	总胺含量	色谱分析
二厂浙大 MDEA	0.4372%	98.69%	5峰
一厂武进 MDEA	0.3811%	99.44%	3峰
一厂浙大 MDEA	0.2167%	99.13%	4峰

组分进行定性或定量分析。

另外,对浙大不同生产批次的纯 MDEA 样进行同条件下的发泡性能实验(实验方法参见石油天然气行业标准 SY/T6538—2002《配方型选择性脱硫溶剂》中的起泡测试标准)对比,实验结果见表3。

从表3中可以看出,同一厂家不同时间生产的 MDEA 脱硫溶液的发泡性能差别很大,说明 MDEA 产品性质的微小变化会对脱硫溶液的发泡性能产生严重影响。因此,为了防止脱硫溶液严重发泡,首先应加强对 MDEA 产品质量进行控制。

表3 不同生产批次新鲜 MDEA 溶液发泡性能对比表

MDEA 取样日期	发泡高度(cm)	消泡时间(s)
2003年6月	2.3	6.0
2003年9月	18.1	32.5
2003年10月	2.0	3.1
2003年11月	19.5	19.7

(2) 脱硫溶液分析

对装置发生拦液后进行取样观察,富液和贫液中都出现大量黑色悬浮物,静置后有黑色固体沉淀析出。对2003年8月3日从二厂采集的I区贫、富液进行分析,其无机离子的分析数据如表4所示。

表4 两种脱硫溶液中的无机离子分析结果表

分析项目	I区贫液	I区富液
Ca ²⁺	< 0.4	< 0.4
Mg ²⁺	< 0.2	< 0.2
总铁	14.89	0.92
Cl ⁻	2410.6	1772.5
SO ₄ ²⁻	< 1.0	24.0
NO ₃ ⁻	< 2.5	< 2.5

注:表中单位均为 mg/L。

从以上脱硫溶液的分析结果可以看出:溶液中无机离子主要有铁离子、Cl⁻和少量的 SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺。其中铁离子主要是由于系统腐蚀产生的,Cl⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺可能主要是由地层水带入的。根据笔者目前的初步研究,在40%的新鲜

MDEA 溶液中溶解一定量的 NaCl、Na₂SO₄、Na₂S₂O₃ 等无机盐,溶液的发泡高度和消泡时间略有降低。

脱硫溶液中还含有其他有机杂质,但由于含量较低,不易将它的成分定性。根据天然气的开采工艺、预处理及脱水工艺,可能由天然气带入甲醇、三甘醇、气井缓蚀剂、重烃等有机杂质。另外由于 MDEA 的降解,有可能含有二甲基十二胺、N,N-羟乙基氨基乙酸等杂质。这些杂质含量虽然很低,但有些能显著改变 MDEA 脱硫溶液的表面张力、表面粘度等物化性质,使溶液的发泡性能发生明显变化。因此特别值得关注。

采用气相色谱法测定了贫、富液中 MDEA 的含量,并配制相同浓度的同批次新鲜 MDEA 溶液,与贫液和富液的发泡性能进行对比,结果见表5。

表5 使用前后脱硫溶液发泡性能对比

样品	发泡高度(cm)	消泡时间(s)
新鲜 MDEA 液	2.0	3.1
MDEA 贫液	26.1	50.3
MDEA 富液	27.7	76.0

由表5可看出,新鲜 MDEA 溶液的发泡高度、消泡时间很小,但使用一段时间后,发泡高度增大了十几倍,消泡时间更是增加了数十倍;不论是贫液还是富液都已经严重发泡,极有可能造成脱硫装置拦液现象的发生。

(3) 脱硫溶液中黑色悬浮物分析

对溶液中的黑色悬浮物过滤后,用二次蒸馏水洗涤至冲洗液中不含 MDEA 组分(色谱检测),然后在 80~85℃下真空干燥 4 h,分别用硝酸和盐酸进行溶解,其中硝酸的溶解率为 95.6%,盐酸的溶解率为 70.4%,然后对黑色悬浮物和酸溶残渣用发射光谱和元素分析仪进行分析。分析结果显示,脱硫溶液中黑色物质主要是 FeS、FeCO₃ 等以铁离子构成的化合物以及少量活性炭颗粒。据文献研究表明^[5~7],细小的 FeS、FeCO₃ 及活性炭颗粒对泡沫有很高的稳定性。

(4) 凝结水水质分析

二厂用来配制 MDEA 脱硫溶液的用水是蒸汽凝结水,对凝结水的水质初步分析结果显示:除铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)含量平均为 0.240 mg/L 外,Ca²⁺、Mg²⁺及 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻离子含量皆为 0,排除因水质不合格引起脱硫溶液污染而导致溶液严重发

泡的因素。

3. 原料气组分分析

对处理的原料气进行了常规组分分析,结果见表6。

表6 二厂原料气气质组分表

组分	含量(%)	组分	含量(%)
C ₁	94.23	C ₂	1.53
C ₃	0.24	iC ₄	0.039
nC ₄	0.038	iC ₅	0.017
nC ₅	0.007	C ₆ ⁺	0.02
CO ₂	4.05	H ₂ S	1303.5 ¹⁾
H ₂	0.012	N ₂	0.3

注1):化学碘量法测,单位为 mg/m³。

根据对原料气现场监测的数据分析,原料气气质比较稳定。原料气中 CO₂ 含量一般超过 4%, CO₂/H₂S 摩尔比一般在 80~160。对于二厂处理的原料气来讲,为了生产符合《天然气》中 II 类气质要求的商品气,不仅要深度脱除原料气中的 H₂S,还要大量脱除其中的 CO₂。通过现场的监测,富液中 CO₂ 的含量一般在 40~50 g/L,根据笔者的实验研究,吸收 CO₂ 后的 MDEA 溶液较未吸收前发泡高度和消泡时间都有较大的增加,这说明高的 CO₂ 负荷本身就是溶液严重发泡的因素之一。还有,原料气中的 C₆⁺ 一般在 0.1% 以下,但到了冬季,C₆⁺ 有时能超过 0.1%。研究表明^[5,6],重烃是很强的稳泡剂。另外,冬季是城市用气的高峰,二厂一般要加大原料气的处理量以满足需求。根据作者目前的室内研究,通气量成倍增大,MDEA 溶液的发泡高度及消泡时间也会成倍增加。因此,原料气处理量的增大,也增大了溶液严重发泡的几率。

4. 脱硫装置拦液原因

通过以上分析,造成二厂脱硫装置拦液的主要原因如下。① 脱硫溶液污染是造成脱硫液发泡严重,进而发生脱硫装置拦液的关键因素之一。具体的污染源是 MDEA 的降解产物还是原料气中带来的杂质,或是溶解的无机、有机盐类,目前有待进一

步研究,但脱硫装置中的腐蚀产物 FeS、FeCO₃ 及细小的活性炭颗粒是发泡的促进剂和稳定剂。② MDEA 产品性质的微小变化会对脱硫溶液的发泡性能产生严重影响,应加强对 MDEA 的产品质量进行监控。③ 脱硫溶液高的 CO₂ 负荷及原料气处理量的突然增大也是造成溶液严重发泡的重要因素。④ 随着外界环境温度的降低,原料气进塔温度不断降低,且一天之中波动较大,导致受污染的 MDEA 溶液的粘度变化较大,使溶液在塔内发泡几率增加。

二、脱硫装置拦液的处理措施

(1) 保证在设计塔压(4.95 MPa)下运行,减少气体处理量。

(2) 加强对脱硫溶液的清洁过滤工作,尽快恢复溶液的洁净度。

(3) 拦液严重时,可加入少量的消泡剂,降低溶液的发泡趋势。

(4) 如采取以上措施后,仍然频繁发生液泛现象,建议装置整体更换 MDEA 脱硫溶液。

参 考 文 献

- 1 Stewart E J, Lanning R A. Reduce Amine Plant Solvent Losses. Hydrocarbon Processing, 1994; 73(5): 67—81
- 2 Stewart E J, Lanning R A. Reduce Amine Plant Solvent Losses. Hydrocarbon Processing, 1994; 73(6): 51—54
- 3 付敬强,王鸿宇,周虹见. 脱硫溶液污染原因分析. 石油与天然气化工, 2001; 30(6): 293~294
- 4 常宏岗. 气体脱硫装置胺溶液发泡原因及认识. 石油与天然气化工, 1995; 24(1): 60~63
- 5 Abry R G, DuPart M S. Amine Plant Trouble-shooting and Optimization. Hydrocarbon Processing, 1995; 74(4): 41—50
- 6 Haws R. Contaminants in Amine Gas Treating. GPA Houston Regional Meeting, 2001: 1—13
- 7 杨敬一,顾荣,徐心茹等. 固体颗粒对脱硫剂溶液泡沫性能的影响. 华东理工大学学报, 2002; 28(2): 351~356

(修改回稿日期 2005-02-16 编辑 居维清)