

引文: 熊钢, 胡勇, 傅敬强, 等. 高含硫天然气净化技术新进展与发展方向[J]. 天然气工业, 2023, 43(9): 34-48.

XIONG Gang, HU Yong, FU Jingqiang, et al. New progress and development direction of high-sulfur natural gas purification technology[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(9): 34-48.

高含硫天然气净化技术新进展与发展方向

熊 钢^{1,2,3,4} 胡 勇^{1,2,4,5} 傅敬强^{1,2,4,5} 陈昌介^{1,2,3,4} 杨超越^{1,2,3,4} 颜晓琴^{1,2,3,4}
闫 静^{1,2,3,4} 高 峰^{1,2,3,4} 陈冠杉^{1,2,3,4} 刘其松^{1,2,3,4} 何金龙^{1,2,3,4} 高晓根^{1,2,3,4}

1. 国家能源高含硫气藏开采研发中心 2. 中国石油高含硫气藏开采先导试验基地 3. 中国石油西南油气田公司天然气研究院
4. 国家市场监督管理总局重点实验室(天然气质量控制和能量计量) 5. 中国石油西南油气田公司

摘要: 高含硫天然气的安全高效净化处理对我国天然气工业发展具有重要意义。为此, 在系统回顾我国含硫天然气净化技术的 3 大发展历程的基础上, 围绕天然气气质达标和硫磺回收装置尾气减排 2 大难题, 指出了脱硫脱碳、硫磺回收及尾气处理、净化装置稳定运行 3 方面研究取得的进展、面临的挑战及攻关方向。研究结果表明: ①以高含硫天然气有机硫脱除为核心的技术已开发成功并实现工业应用, 可实现高含硫天然气达标净化处理, 以 CT-Redox 和 CT-LOP 工艺为代表的络合铁法脱硫技术则有力地保障了我国高含硫天然气单井脱硫生产; ②在现有常规与延伸克劳斯硫磺回收配套还原吸收与氧化吸收尾气处理技术基础上, 研发的大型硫磺回收装置有机硫水解与尾气高效处理技术可满足日益严苛的国家标准要求, 实现装置尾气超低排放; ③以配方型脱硫胺液复活、高含硫净化厂设备腐蚀防护和净化装置长周期运行风险评价技术为代表的关键技术成效显著, 有力地保障了净化装置的长周期安全平稳运行。结论认为, 我国高含硫天然气净化技术已全面实现国产化, 总体水平与国外相当, 部分技术处于国际领先水平, 建议在复杂含硫天然气中多组分有机硫深度脱除、净化装置尾气全天候全时段达标、物理化学类脱硫溶剂复活、高含硫净化厂耐腐蚀材质等方面开展技术攻关, 以进一步提升我国高含硫天然气开发的技术水平。

关键词: 高含硫; 净化; 脱硫; 脱碳; 硫磺回收; 尾气处理; 腐蚀; 醇胺

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2023.09.004

New progress and development direction of high-sulfur natural gas purification technology

XIONG Gang^{1,2,3,4}, HU Yong^{1,2,4,5}, FU Jingqiang^{1,2,4,5}, CHEN Changjie^{1,2,3,4}, YANG Chaoyue^{1,2,3,4}, YAN Xiaoqin^{1,2,3,4}
YAN Jing^{1,2,3,4}, GAO Feng^{1,2,3,4}, CHEN Guanshan^{1,2,3,4}, LIU Qisong^{1,2,3,4}, HE Jinlong^{1,2,3,4}, GAO Xiaogen^{1,2,3,4}

(1. National Energy R&D Center of High Sulfur Gas Exploitation, Chengdu, Sichuan 610051, China; 2. CNPC High Sulfur Gas Reservoir Exploitation Pilot Test Base, Chengdu, Sichuan 610051, China; 3. Natural Gas Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610051, China; 4. Key Laboratory of Natural Gas Quality Control and Energy Measurement for State Market Regulation, Chengdu, Sichuan 610299, China; 5. PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610051, China)
Natural Gas Industry, Vol.43, No.9, p.34-48, 9/25/2023. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The safe and efficient purification of high-sulfur natural gas is of great significance to the development of China's natural gas industry. After systematically reviewing the three major development stages of sulfur-bearing natural gas purification technology in China, this paper clarifies the progress, challenges, and research directions in the aspects of desulfurization & decarbonization, sulfur recovery and tail gas treatment, focusing on two major difficulties in meeting the natural gas quality standards and reducing tail gas emissions of sulfur recovery units. And the following research results are obtained. First, the technology with the organic sulfur removal of high-sulfur natural gas as the core has been successfully developed and applied industrially, which can achieve a standard purification treatment of high-sulfur natural gas. The complex iron desulfurization technology represented by CT-Redox and CT-LOP processes effectively guarantees the desulfurization production of high-sulfur natural gas in single wells in China. Second, the organic sulfur hydrolysis and efficient tail gas treatment technology for large-scale sulfur recovery units which is developed on the basis of the reduction absorption/oxidation absorption tail gas treatment technologies of existing conventional/extended Claus sulfur recovery units can meet the increasingly stringent national standards and achieve ultra-low tail gas emissions of sulfur recovery units. Third, the key technologies represented by the formula based desulfurization amine solution reactivation, the equipment corrosion prevention of high-sulfur purification plants, and the long-term operation risk assessment of purification units have achieved significant results and effectively ensure the long-term safe and smooth operation of purification units. In conclusion, China's high-sulfur natural gas purification technology has been fully localized with an overall level comparable to foreign countries, and some technologies are at the international leading level. It is recommended to carry out technological researches on the deep removal of multi-component organic sulfur from complex sulfur-bearing natural gas, the compliance of tail gas from purification units with the standard all time, the reactivation of physical and chemical desulfurization solvents, and the corrosion resistant materials of high-sulfur purification plants, in order to further improve the technological level of high-sulfur natural gas development in China.

Keywords: High sulfur; Purification; Desulfurization; Decarbonization; Sulfur recovery; Tail gas treatment; Corrosion; Amine

作者简介: 熊钢, 1975 年生, 高级工程师, 硕士; 主要从事天然气净化相关技术与管理工作。地址: (610213) 四川省成都市天府新区天研路 218 号。ORCID: 0000-0002-2721-2850。E-mail: xiong@petrochina.com.cn

0 引言

天然气是一种洁净、方便、高效的优质燃料，也是重要的化工原料。自 20 世纪 60 年代以来，随着国民经济高速发展以及对能源需求的大幅增长，中国天然气工业得到了快速发展。2022 年，世界天然气产量达 $40\,160\times 10^8\text{ m}^3$ ，中国首次突破 $2\,200\times 10^8\text{ m}^3$ 。作为一种清洁能源，等热值天然气的 CO_2 排放量比石油少 25% ~ 30%，比煤炭少 40% ~ 50%，是中国能源体系“碳减排”的重要抓手，将发挥着不可替代的作用^[1]。

美国、俄罗斯、中国和加拿大四大天然气主产国含硫天然气占比超过 15%^[2]，天然气中所含剧毒 H_2S 是致命性气体，安全阈值为 15 mg/m^3 ，含硫天然气必须进行脱硫、脱碳和硫磺回收等净化处理，才能进行商业应用^[3]。20 世纪 60 年代以来中国天然气净

化技术开始起步，历经了从无到有、从有到优的发展历程，取得了长足进展，推动了含硫天然气、特别是高含硫天然气工业飞速发展。“十四五”以来，以高效脱硫脱碳、超低排放硫磺回收及尾气处理、净化装置关键设备腐蚀控制及受污染溶液复活等为代表的高含硫天然气净化关键技术取得重大突破，助力了中国天然气高效生产与清洁替代。

1 国内外高含硫天然气分布及开发现状

《天然气藏分类：GB/T 26979—2011》^[4]规定， H_2S 含量超过 2%（ 30 g/m^3 ）以上为高含硫天然气。全球高含硫气藏资源丰富，主要分布在加拿大、美国、法国、俄罗斯和中国等地。国外主要高含硫气田概况如表 1 所示。

表 1 国外高含硫气田概况表					
国家	气田	H_2S 含量	CO_2 含量	温度 / $^{\circ}\text{C}$	压力 /MPa
加拿大	Bearberry	84.0% ~ 91.0%	—	116 ~ 120	37 ~ 38
	Panther River	69.0% ~ 75.0%	—	79	26
	East Crossfield	36.0%	12.0%	93	—
	Kaybob South	17.7%	3.4%	114	32
美国	Black Creek	78.0%	20.0%	196	95
	Thomasville	28.0% ~ 46.0%	2.0% ~ 9.2%	185 ~ 196	122 ~ 154
	BEC	21.0%	40.0%	138	24
	New Hope	13.0%	3.0%	135	41
法国	Lacq	15.6%	9.3%	130	64
德国	South Oldenburg	最高 25.0%	6.0% ~ 15.0%	125 ~ 142	41 ~ 47
	Deutschland	最高 25.0%	4.0% ~ 45.0%	126	55
	Zechstein	15.0% ~ 20.0%	20.0% ~ 50.0%	120 ~ 135	—
俄罗斯	Astrakhan	25.0%	15.0%	—	—

注：“—”表示未检出，下同。

加拿大是高含 H_2S 气田较多的国家，其储量占全国天然气总储量的 1/3 左右，主要分布在落基山脉以东的内陆台地。俄罗斯已探明油气田中，20% 以上为高含硫，储量近 $50\,000\times 10^8\text{ m}^3$ ，主要集中在阿斯特拉罕凝析气田和奥伦堡凝析气田。

中国高含硫天然气累计探明储量已超 $1\times 10^{12}\text{ m}^3$ ，其中 90% 以上位于四川盆地。20 世纪 60 年代以来，继成功开发了四川盆地的威远震旦系、卧龙河、中坝雷三段等高含硫气藏后，又陆续成功开发了龙岗、罗家寨、普光、元坝以及海外阿姆河等大型高含硫气藏。中国主要高含硫气田概况如表 2 所示。

2022 年，四川盆地超 1/4 产量来自高含硫气藏。

已建成的高含硫气田主要有：中国石化普光气田、中国石油罗家寨气田、中国石化元坝气田；近期，中国石油铁山坡气田已经建成投产，渡口河气田也进入加快建设阶段。

2 天然气净化技术发展历程

天然气净化技术的发展总体要适应于天然气勘探开发技术的发展，并受天然气气质标准和大气污染物排放标准驱动。随着中国天然气产量与两大标准要求的不断提高，不断催生出新技术。相关的气质标准和大气污染物排放标准历次制修订情况如表 3 所示。

表 2 中国高含硫气田概况表

气田	储量 /10 ⁸ m ³	平均地层温度 /℃	压力 /MPa	H ₂ S 含量	CO ₂ 含量
威远	400	115	30	最高 3.2%	3.0% ~ 5.0%
中坝	186	86	35	6.8% ~ 13.3%	2.9% ~ 10.0%
卧龙河	409	65	29	5.0% ~ 7.8%	1.3% ~ 1.5%
渡口河	359	106	46	9.8% ~ 17.1%	6.4% ~ 8.3%
铁山坡	374	87	49	14.4%	8.4% ~ 12.0%
罗家寨	797	90	42	6.7% ~ 16.7%	5.8% ~ 9.1%
龙岗	720	120	60	最高 8.6%	2.5% ~ 5.1%
普光	4 121	132	56	15.2%	8.6%
元坝	1 834	150	70	2.5% ~ 6.7%	1.6% ~ 11.3%
磨溪	4 403	141	57	最高 4.3%	1.7% ~ 3.0%
高石梯	2 843	150	59	最高 3.2%	0.1% ~ 26.3%

表 3 两项标准制修订情况表

天然气气质相关标准		大气污染物排放相关标准	
GB 17820—1999（一类气）	总硫含量：≤ 100 mg/m ³ H ₂ S 含量：≤ 6 mg/m ³ CO ₂ 含量：≤ 3%	GB 16297—1996 （执行排放速率）	SO ₂ 最高允许排放速率：170 kg/h
	总硫含量：≤ 60 mg/m ³ H ₂ S 含量：≤ 6 mg/m ³ CO ₂ 含量：≤ 2%	GB 16297—1996 （同时执行排放速率和排放浓度）	SO ₂ 最高允许排放浓度：960 mg/m ³ ； SO ₂ 最高允许排放速率：170 kg/h
	总硫含量：≤ 20 mg/m ³ H ₂ S 含量：≤ 6 mg/m ³ CO ₂ 含量：≤ 3%	GB 39728—2020	SO ₂ 最高允许排放浓度： 400 mg/m ³ （硫磺产量大于 200 t/d 装置） 800 mg/m ³ （硫磺产量不大于 200 t/d 装置）

从表 3 可见，天然气气质标准总硫含量历经 100 ~ 60 ~ 20 mg/m³ 的逐级递减，大气污染物排放标准 SO₂ 排放浓度则历经 960 ~ 400 mg/m³ 的逐级递减。中国天然气净化技术的发展，也与标准制修订息息相关，大致可分为 3 个阶段^[5]。

2.1 天然气净化技术起步阶段

20 世纪 60—70 年代为天然气净化起步阶段。此阶段中国天然气净化技术主要以跟踪学习国外技术为主，实现了天然气净化工业零的突破。国外 20 世纪 40 年代开始天然气净化技术研究，1957 年加拿大建成世界第一套单乙醇胺（MEA）脱硫和克劳斯硫磺回收装置。

20 世纪 60 年代以前，国内天然气生产规模很小，主要采用碱液法和砷碱法工艺进行脱硫净化处理。20 世纪 60 年代以来，中国天然气生产逐渐实现工业化与规模化。1965 年，第一套单乙醇胺法天然气净化工艺在东溪净化厂建成投产，迈出了天然气净化工业化的第一步。20 世纪 70 年代，成功开发了环丁砷和

一乙醇胺混合脱硫溶液。70 年代末，成套引进了当时具有国际先进水平的 Sulfinol-D 脱硫工艺。通过对引进技术的消化吸收，丰富了川渝地区天然气净化工艺技术水平。同时，采用二级和三级克劳斯工艺回收脱硫再生酸气中的硫磺，先后建成威远脱硫一厂、威远脱硫二厂和卧龙河脱硫厂。

2.2 天然气净化技术发展阶段

20 世纪 80 年代至 2015 年为天然气净化技术发展阶段。此阶段中国天然气净化技术在消化吸收国外技术的基础上有了长足进步，实现了常规天然气净化技术的全面国产化。20 世纪 80 年代以来，国外开发了配方型溶剂脱硫和延伸克劳斯技术，进一步提升了天然气净化技术水平。中国研发的具有明显节能效果的甲基二乙醇胺（MDEA）选择性脱硫工艺实现了工业化，初步建立了天然气脱硫技术体系。通过引进 CBA、MCRC、SuperClaus 等硫磺回收新工艺解决了制硫关键技术难题。该期间，中国自主开发了选择性脱硫、脱硫脱碳、有机硫脱除等系列技术，

自行开发了CPS和国产直接氧化工艺,先后建成了中国石油长庆1-5天然气净化厂(以下简称净化厂)、塔里木塔中1-3联合站、忠县净化厂、川西北净化厂等。中国石化普光净化厂和元坝天净化厂等一批高含硫净化厂也相继建成投产。净化厂各项技术经济指标和安全环保指标均满足了当时的天然气气质标准和大气污染物排放标准,并已进入世界先进水平行列。

2.3 天然气净化技术深化阶段

2015年至今为天然气净化技术深化阶段。此阶段中国天然气净化技术发展迅速,通过新工艺新技术研发,实现了对部分国外技术的超越。为满足天然气气质标准和大气污染物排放标准,中国对原料天然气中有机硫脱除和大型硫磺回收装置尾气处理技术开展了多轮攻关。有机硫脱除技术方面,通过提高溶剂与有机硫的化学反应速率,同时提升物理吸收性能,开发了高效脱除羰基硫(COS)和硫醇(RSH)的溶剂法有机硫脱除技术。还开发了天然气COS水解技术,通过固定床催化反应,有效转化原料气中的有机硫。尾气处理技术方面,则开发了低温加氢技术、SO₂选择性吸收技术和SO₂催化吸附工艺。先后建成中国石油宣汉、剑阁、安岳等高含硫净化厂和遂宁、苍溪一、大庆徐深9等中低含硫净化厂。渡口河高含硫净化厂即将建成投产,安岳南区和大英北区等净化厂正在筹建中。

3 高含硫天然气净化技术进展

“十三五”以来,随着中国高含硫气藏的持续上产、国家对环保要求日益提高,高含硫天然气净化技术不断发展完善,在脱硫脱碳、硫磺回收及尾气处理、净化装置稳定运行等方面取得了新的进展,推动了国内天然气净化技术的不断深化。

3.1 脱硫脱碳技术

根据原料气气质条件和净化需求不同,可分为高碳硫比天然气选择性脱硫、高含硫高含CO₂天然气脱硫脱碳、高含硫天然气有机硫脱除和高含硫天然气单井脱硫4类技术。

3.1.1 高碳硫比天然气选择性脱硫技术

对于高碳硫比天然气,因其脱硫脱碳后酸气中的H₂S含量低,不利于硫磺回收装置操作,因此,必须考虑溶剂的选择性。利用脱硫溶剂的选择性,在保证H₂S净化度的前提下,尽可能减少对CO₂的脱除,以改善酸气质量^[6]。当前国内外在高碳硫比天然气脱

硫中研究及应用较多的为MDEA脱硫技术。MDEA为叔胺,其分子结构中无活泼氢原子,与CO₂仅能进行生成碳酸氢盐的慢反应,属于液膜控制过程^[7]。

针对在高碳硫比气质条件下选择性脱除H₂S的技术难题,中国石油自主研发了抑制CO₂吸收速率的活性添加剂,通过抑制剂降低溶剂体系与CO₂的反应速率,一方面提高了酸气浓度,另一方面降低了再生所需蒸汽耗量,对CO₂的共吸率较MDEA降低了5%~10%,目前在遂宁净化厂、忠县净化厂、磨溪净化厂等工业应用。其次,自主研发了空间位阻胺选择性脱硫技术。空间位阻胺是指氨基(H₂N⁺)上的一个或两个氢原子被体积较大的烷基或其他基团取代后形成的胺类^[8]。这些大基团的引入,使醇胺分子具有了显著的空间位阻效应,限制了其与CO₂的反应,同时保留了与H₂S反应的良好活性^[9]。中国石油近年来开展了对空间位阻胺的系统研究,结合位阻基团种类、个数和位置的设计,并在分子结构中引入了羟基、氨基和乙氧基等特殊基团,设计出适用于选择性脱硫的新型空间位阻胺分子结构,并在最优条件下实现了自主合成空间位阻胺,其对CO₂的共吸率较MDEA降低了13%,可实现对H₂S的高效脱除,达到了国际先进水平。

3.1.2 高含硫高含CO₂天然气脱硫脱碳技术

对于H₂S和CO₂含量皆较高的天然气,采用选择性脱硫技术无法使净化气达到管输要求,需将净化气中CO₂脱除到较低水平以满足下游化工要求时,需要采用脱硫脱碳技术。针对高含硫高含CO₂的天然气,国内外常用的脱硫脱碳溶剂主要是以MDEA为主剂,配合MEA、DEA或哌嗪等组分使用^[10]。常规脱硫脱碳溶剂在原料气中CO₂分压较低且有氧存在的情况下,存在再生能耗较高和溶剂降解损耗大等缺点。

针对上述问题,中国石油基于对CO₂的脱除机理研究,从胺分子结构、反应速率、化学焓等基础物性入手,结合醇胺法工艺的主要能耗环节分析,自主研发了具有高吸收性能、较低再生能耗的混合胺脱硫脱碳技术和活化MDEA脱碳技术,并已工业应用^[11]。其中混合胺脱硫脱碳技术通过叔胺与伯仲胺配伍可以提高低压下的H₂S净化度,亦能确保CO₂小于3%或CO₂脱除率大于90%的净化要求;活化MDEA脱碳技术通过引入多胺和两性离子活化剂进一步加强溶剂组分之间的传质效应,并有效抑制氧化降解速率。CO₂可以脱除至50 mg/m³以下,再生能耗小于2.7 GJ/t CO₂,溶剂损耗小于0.5 kg/t CO₂,

达到国外先进脱碳溶剂水平。

3.1.3 高含硫天然气有机硫脱除技术

对于原料气中有机硫含量较高（大于 30 mg/m³）的气质，需使用有机硫脱除技术实现气质达标。中国高含硫中有机硫主要以 COS 和 RSH 为主^[12]。目前国内外针对天然气中有机硫脱除主要采用物理—化学溶剂法，该法兼具物理溶剂法和化学溶剂法的优势和特点，主要由环丁砜、醇胺和水等组成^[13]。国外应用较广的物理—化学溶剂有壳牌公司的 Sulfinol-M 和 Sulfinol-X 以及陶氏化学 Ucarsol Hybrid 920。

针对有机硫酸性弱、分压低，难以深度脱除的

难题，中国石油基于对 COS 和 RSH 的脱除机理研究，通过醇胺分子结构改进，促进有机硫在溶液中离解，提升了有机硫的脱除效果，自主开发了选吸型有机硫脱除技术和全脱型有机硫脱除技术。选吸型有机硫脱除技术可大部分脱除有机硫，保留部分 CO₂，中国石油技术与壳牌 Sulfinol-M 相比，总有机硫脱除率提高约 10%。全脱型有机硫脱除技术可基本完全脱除天然气中的酸性组分，中国石油技术与壳牌 Sulfinol-X 相比，大幅提升了 RSH 的脱除效果。国内外选吸型有机硫脱除技术和全脱型有机硫脱除技术应用情况如表 4 和表 5 所示。

表 4 国内外选吸型有机硫脱除技术应用效果表

公司	处理量 / (10 ⁴ m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含量 / (g · m ⁻³)	原料气 CO ₂ 含量	原料气有机硫含量 / (mg · m ⁻³)	产品气 H ₂ S 含量 / (mg · m ⁻³)	产品气 CO ₂ 含量	产品气有机硫含量 / (mg · m ⁻³)	有机硫 脱除率
中国 石油	644	22	4.76%	26.0	3.7	2.18%	10.5	59.6%
	659	22	4.86%	22.9	3.2	2.17%	10.2	55.5%
	656	22	4.77%	24.2	3.5	2.13%	10.1	58.3%
壳牌	649	22	4.76%	26.0	4.2	2.40%	13.1	49.6%
	657	22	4.86%	22.9	2.6	2.25%	13.1	42.8%
	655	22	4.77%	24.2	2.9	2.17%	12.8	47.1%

表 5 国内外全脱型有机硫脱除技术应用效果表

净化厂	技术	原料气 H ₂ S 含量 / (g · m ⁻³)	原料气 CO ₂ 含量	原料气 COS 含量 / (mg · m ⁻³)	原料气 RSH 含量 / (mg · m ⁻³)	产品气 H ₂ S 含量 / (mg · m ⁻³)	产品气 CO ₂ 含量	产品气 COS 含量 / (mg · m ⁻³)	产品气 RSH 含量 / (mg · m ⁻³)
宣汉	壳牌	137	7.47%	90.0	21.0	< 0.2	—	1.8	11.8
		145	7.44%	112.9	24.7	0.3	—	1.4	11.3
		139	7.40%	151.4	18.7	0.3	—	1.5	11.8
川西北	中国 石油	87	4.07%	20.1	208.8	1.1	0.09%	2.1	0.1
		79	3.94%	19.8	195.0	1.2	0.07%	2.1	0.1
		80	3.91%	20.7	198.3	1.5	0.07%	2.1	0.1
苍溪净化二厂	陶氏	87	2.57%	59.8	11.5	0.2	—	—	0.8
		87	2.81%	64.6	11.0	0.2	—	—	0.6
		86	2.89%	57.5	10.8	0.2	—	—	0.9

针对 COS 与 CO₂ 分子结构相近，但 COS 酸性更弱，溶剂在大量脱除 COS 时 CO₂ 基本全部脱除，造成溶液酸气负荷较高、循环量大、再生酸气 H₂S 浓度低、商品气损失大等问题^[14]，中国石油自主开发出 COS 水解技术，研发了 COS 水解催化剂，形成了工业包。该技术适用于 COS 含量较高（大于 100 mg/m³）的原料气，在主吸收塔后端增加 COS 水

解装置，在催化条件下将原料天然气中 COS 水解转化为 H₂S 和 CO₂，达到深度脱除 COS 的目的。该技术在万州净化厂工业应用，COS 水解率大于 99%，水解反应温度比国外同类产品降低 40 ℃，每年可节约燃料气约 160×10⁴ m³，技术水平国际领先。

3.1.4 高含硫单井脱硫技术

对于含硫单井天然气，需要采用投资成本低、

建设周期短、H₂S 脱除效果好的单井脱硫技术，以满足含硫天然气单井产能有效发挥的需求。以络合铁法为主的单井脱硫技术针对含硫单井天然气处理规模不大、潜硫量不高（0.2 ~ 20.0 t/d）的特点，在实现含硫天然气高效净化的同时实现硫磺回收的功能，在含硫天然气单井试采与边远分散气井产能发挥中展现出较高的适应性和经济性。该类技术主要包括络合铁法脱硫与生物脱硫。

络合铁法脱硫技术使用具有兼顾络合性能与抗氧化性的多氨基多羧酸盐作为络合剂，在 pH 值介于 7 ~ 9 条件下维持铁 / 亚铁离子浓度与循环，实现对 H₂S 的反应脱除与硫磺回收^[15]。基于络合铁法脱硫技术原理，国外形成了 LO-CAT、SulFerox、

Sulfint HP 等络合铁法脱硫工艺，其中应用最广泛的 LO-CAT 工艺在全球拥有 230 余套装置。通过对 LO-CAT 工艺技术的引进、吸收与创新，国内络合铁法脱硫技术迅速发展，中国石油开发了 CT- Redox 与 CT-LOP 工艺，中国石化开发了 MCS 工艺，并达到国际先进水平。针对络合铁法脱硫技术存在稳定运行硫化氢容量不高以及硫磺颗粒分布规律、沉降状态认识不清的问题，中国石油通过对络合铁溶液关键组分络合剂、表面活性剂构效关系研究^[16]，对络合体系稳定性和硫磺颗粒尺寸分布进行有效控制，开发的 CT- Redox 工艺 H₂S 容量可达 1.0 g/L 以上，适应潜硫量可达 20 t/d。络合铁法脱硫技术典型案例如表 6 所示。

表 6 国内天然气络合铁脱硫技术应用案例表

应用场景	设计天然气处理量 / (10 ⁴ m ³ · d ⁻¹)	压力 /MPa	原料 H ₂ S 含量 / (g · m ⁻³)	有机硫含量 / (mg · m ⁻³)	工艺流程
长庆第一采气厂 第三净化厂	250	6.0	0.4	—	胺法 + 自循环
南充 1 井	20	5.0	28.7	60	胺法 + 自循环
河飞 203 脱硫站	120	6.3	14.1	50	双塔
大牛地脱硫站 2、3、4 号	各 50	3.5	5.1	—	双塔
角探 1 井	30	3.0	2.5	20	双塔
川科 1 井	20	1.6	16.0	30	双塔
荣县净化厂	10	1.1	10.1	70	双塔

天然气生物脱硫技术利用特殊微生物酶 Fcc 和酶 Sqr 的生化作用，将硫化物转化为单质硫或硫酸盐。生物脱硫的技术优势主要在两方面：①生物硫磺表面多聚硫化物和多聚有机物组成的复合带电层提高了硫磺颗粒亲水性，硫磺粒径约 15 μm，沉降速率约 7 mm/s，降低设备堵塞风险；②微生物代谢作用对有机硫有一定的脱除能力。但相关研究表明有机硫，尤其是 CH₄S 会引起微生物细胞分解、抑制生物氧化特性、诱导生成疏水性硫磺等。生物脱硫在工程应用中面临过程控制精细、条件要求苛刻等问题，溶液 pH 值、供氧量的波动会显著影响副盐生成率，导

致较大量的废水排放。通过生物菌种筛选驯化与生物反应器设计控制反应进度可提高单质硫的形成率和选择性，从而避免过氧化生成硫酸盐和硫代硫酸盐造成废水排放。目前以 Shell-Paques/Thiopaq 为代表的生物脱硫技术已成熟应用于中低潜硫量的气体液相脱硫及硫磺回收过程，在大型规模化天然气脱硫领域应用较少^[17]。中国石油于 2009 年开始了天然气生物脱硫技术研究，重点进行了脱硫菌种的筛选和改良、溶液体系的开发、工艺过程设计与优化等相关研究工作，并取得了良好的研究成果，逐步走向工业试验^[18]。含硫天然气生物脱硫技术典型案例如表 7 所示。

表 7 含硫天然气生物脱硫技术应用与研究案例表

应用场景	技术名称	设计规模 / (10 ⁴ m ³ · d ⁻¹)	压力 / MPa	原料气 H ₂ S 含量 / (g · m ⁻³)	原料气有机硫含量 / (mg · m ⁻³)
Bantry（加拿大）	Shell-Paques	32.0	0.28	0.7	—
磨溪气田	引进生物脱硫技术	30	5.3	10	—
川西北净化厂	中国石油工业试验装置	0.5	2.0	50	400

3.2 硫磺回收及尾气处理技术

净化厂脱硫脱碳后副产酸性气普遍采用以克劳斯技术为核心的硫磺回收工艺。为进一步降低环境污染,采用加氢还原和氧化吸收处理尾气,以满足日益严苛的尾气排放标准。国内硫磺回收及尾气处理技术总体已达国际先进水平。

3.2.1 常规克劳斯技术

常规克劳斯硫磺回收工艺通过 H_2S 部分燃烧,再进行二级或三级催化转化实现硫磺回收。常用活性氧化铝作为催化剂,其对克劳斯反应具有良好的催化转化效果^[19]。

针对常规克劳斯工艺过程气组成比较复杂,含 $5\,000 \sim 20\,000 \text{ mg/m}^3$ 有机硫(COS 和 CS_2)和 $500 \sim 10\,000 \text{ mg/m}^3$ 氧,导致装置总硫回收率下降,催化剂使用寿命变短问题,以钛基有机硫水解催化剂和脱氧型氧化铝催化剂为核心,国内外均研发了克劳斯有机硫水解和抗氧技术。在有机硫水解技术方面,美国 Axens 公司、中国石油和中国石化所开发的技术具有催化剂纯度高和耐水热性能好的特点。抗氧技术方面,则以中国石油和中国石化技术为主。二者均可在最高 $5\,000 \text{ mg/m}^3$ 漏氧情况下维持稳定的克劳斯转化率。国内外克劳斯有机硫水解与抗氧技术主要指标对比如表 8 所示。

表 8 国内外克劳斯有机硫水解与抗氧技术主要指标对比表

技术名称	公司	催化剂比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	催化剂压碎强度 / ($\text{N} \cdot \text{颗}^{-1}$)	催化剂堆积密度 / ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	活 性
克劳斯有机硫水解技术	中国石油	120	150	0.80 ~ 1.00	有机硫水解率大于 90%
	中国石化	100	100	0.75 ~ 0.90	有机硫水解率大于 90%
	美国 Axens 公司	100	120	0.80 ~ 1.00	有机硫水解率大于 90%
抗氧技术	中国石油	260	160	0.75 ~ 0.90	抗氧浓度 $5\,000 \text{ mg/m}^3$
	中国石化	260	130	0.70 ~ 0.85	抗氧浓度 $5\,000 \text{ mg/m}^3$

有机硫水解技术与抗氧技术通常组合应用,以发挥装置最大功效。中国石油技术在安岳净化公司和中国石化技术在元坝净化厂的工业应用效果如表 9 所示。

表 9 中国石油与中国石化技术应用效果表

公司	装置	催化剂装填情况	效果
中国 石油	安岳净化 公司 I 列 装置	一级反应器 1/2 有机 硫水解催化剂 + 1/2 抗氧催化剂	总硫转化率: 96.9% 总有机硫水解率: 95.9%
	安岳净化 公司 II 列 装置	一级反应器 1/2 有机 硫水解催化剂 + 1/2 抗氧催化剂	总硫转化率: 96.8% 总有机硫水解率: 96.2%
	元坝净化 厂 I 列装 置	一级反应器 1/3 有机 硫水解催化剂 + 2/3 抗氧催化剂	总硫转化率: 96.1% 总有机硫水解率: 95.0%

3.2.2 延伸克劳斯技术

20 世纪 80 年代,为提升效率,开发了以低温克劳斯和 H_2S 选择性氧化工艺为代表的延伸克劳斯技术。低温克劳斯工艺在低于硫露点的温度下进行克劳斯反应,可突破硫露点对操作温度的限制; H_2S 选择性氧化工艺则以不可逆的 H_2S 部分氧化为硫磺的反应替代可逆的克劳斯反应,将单级反应器硫转化率从 50% ~ 70% 提高到 85% 左右^[20]。典型的低温克

劳斯工艺有:美国的 CBA、加拿大 MCRC 和中国石油的 CPS 工艺。 H_2S 选择性氧化工艺主要是荷兰的 SuperClaus 工艺,中国石油将其国产化后形成了国产直接氧化(SCO)工艺。

针对普通活性氧化铝催化剂应用于低温克劳斯工艺条件下易发生硫沉积导致失活的问题,中国石油通过研发特殊添加剂,实现了对氧化铝孔结构的调控,开发了高比表面大孔活性氧化铝催化剂,实现了对液硫产物的高容量吸附。针对 SuperClaus 工艺用硅基催化剂不易成型,强度较差问题,通过调配超细二氧化硅原料结构,成功制备出高强度硅基催化剂,实现了特殊克劳斯工艺用催化剂的国产化。美国、荷兰、中国石油和中国石化催化剂情况如表 10 所示。

3.2.3 还原吸收尾气处理技术

还原吸收尾气处理技术最早由荷兰壳牌公司开发。通过加氢段将尾气中绝大部分非 H_2S 硫化物转化为 H_2S ,再吸收再生返回克劳斯装置处理。加氢反应器所用催化剂决定了加氢段能耗与性能。典型的还原吸收尾气处理技术有:国外 SCOT、RAR 和 CR 工艺;中国石油 CPH 工艺。SCOT 工艺是目前应用最广泛的工艺,在国内应用厂家超过 50 家。还原吸收尾气处理工艺主要情况如表 11 所示。

表 10 延伸克劳斯工艺催化剂情况表

催化剂类型	公司	堆密度 / (g · mL ⁻¹)	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	压碎强度 / (N · 颗 ⁻¹)	磨耗率	活性
低温克劳斯催化剂	美国 Axens 公司	0.58	330	120	0.45%	硫转化率大于 90%，硫磺容量：0.85 g/g
	中国石油	0.60	340	130	0.50%	硫转化率大于 90%，硫磺容量：0.87 g/g
	中国石化	0.61	320	140	0.40%	硫转化率大于 90%，硫磺容量：0.80 g/g
H ₂ S 直接氧化催化剂	荷兰 Jacobs 公司	0.55	40	135	0.66%	H ₂ S 转化率 95%，选择性 90%
	中国石油	0.60	45	160	0.44%	H ₂ S 转化率 95%，选择性 90%

表 11 还原吸收尾气处理技术主要情况表

工艺名称	装置总收率	应用厂家
SCOT	99.80% ~ 99.90%	中国石化普光净化厂、中国石 油西南油气田公司天然气净化 总厂引进分厂
CPH	99.80% ~ 99.95%	中国石油遂宁净化公司、剑阁 净化厂

针对低温还原吸收尾气处理工艺中常规钴钼催化剂活性下降，有机硫水解不彻底的问题，采用三元金属浸渍技术，以稀土金属改性催化剂，实现了低温下有机硫的高效水解。法国 Axens 公司、荷兰壳牌公司、中国石油均开发了相应的低温加氢水解技术，具体情况如表 12 所示。

表 12 国内外低温加氢水解技术对比情况表

公司	操作温度 / ℃	加氢后 SO ₂ 浓度 / (mg · m ⁻³)	有机硫 水解率
中国石油	230 ~ 260	< 10	> 95%
法国 Axens 公司	230 ~ 250	< 10	> 95%
荷兰壳牌公司	240 ~ 260	< 10	90% ~ 95%

3.2.4 氧化吸收尾气处理技术

氧化吸收尾气处理技术是将克劳斯尾气中的各种含硫化合物高温焚烧为 SO₂，再通过有机胺对尾气中的 SO₂ 进行脱除，以提高总硫回收率。最具代表性的是 Cansolv 工艺，其可将排放尾气中的 SO₂ 浓度降低至 50 mg/m³ 以下，实现超低排放。但尚存在含盐污水排放量大和文丘里急冷塔腐蚀严重等问题。Cansolv 工艺流程如图 1 所示。全球目前有超过 25

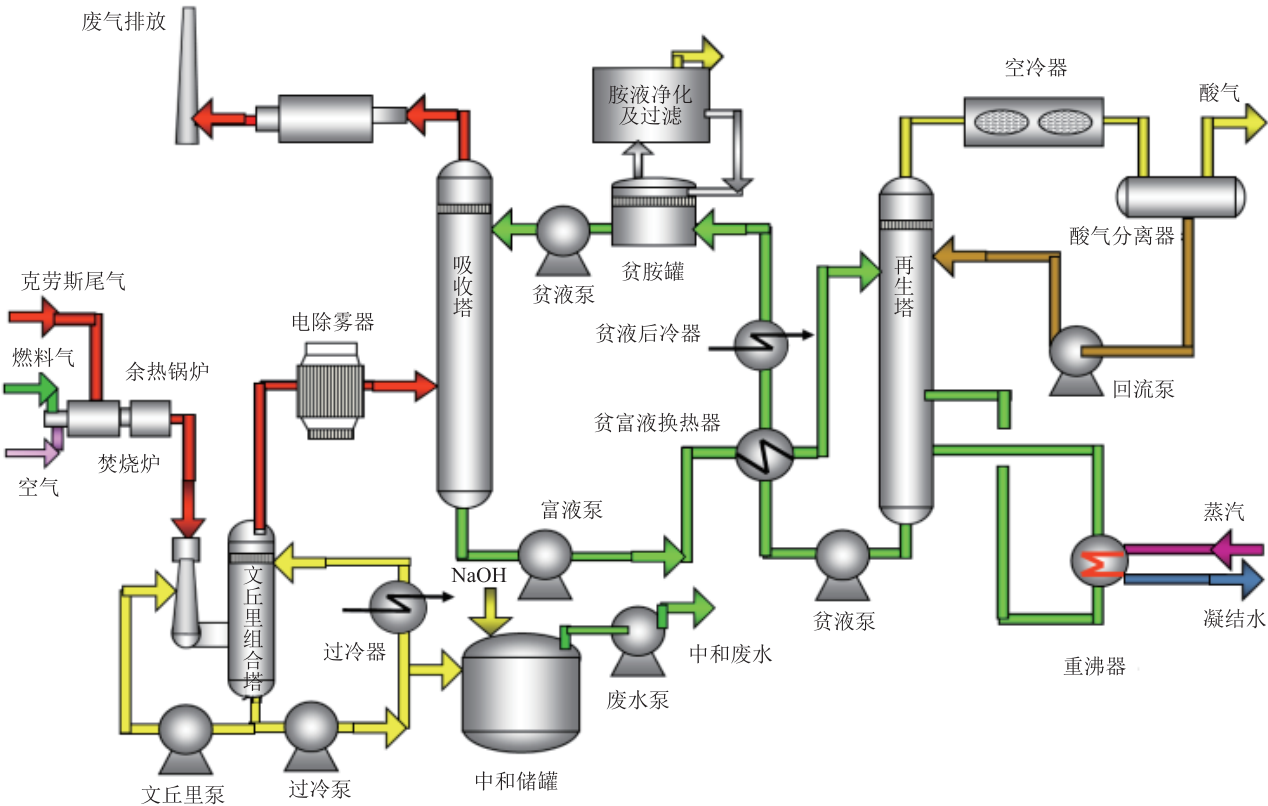


图 1 Cansolv 工艺流程图

套装置在运行, 典型应用厂家为中国石油安岳净化公司、忠县净化厂、苍溪净化一厂。

针对氧化吸收工艺用有机胺的国产化问题, 中国石油首次建立了 SO_2 和 CO_2 各吸收形式的分布模型, 在此基础上开发了一种可实现高气液比、高稳定、高选择、可再生及深度脱除 SO_2 的有机胺脱硫溶剂。与进口壳牌公司 DS 溶剂相比, 二者均能将 SO_2 脱除至小于 50 mg/m^3 的程度, 而国产溶剂对 SO_2 的脱除深度优于进口溶剂。在循环 80 h 后, 国产溶剂尾气 SO_2 含量为 11.3 mg/m^3 , 进口溶剂为 31.2 mg/m^3 。

3.3 高含硫净化装置稳定运行技术

保证净化装置平稳操作的要点可归纳为 3 方面:

①保持醇胺脱硫脱碳溶液(以下简称胺液)性能良好。对受污染胺液进行复活以恢复其性能, 这是保障胺液性能良好的关键; ②防止设备腐蚀, 研究以设备设施腐蚀监测、腐蚀预测预防为主的净化装置腐蚀控制技术是装置安全运行的重要手段; ③科学制订检修计划。

3.3.1 胺液复活技术

胺液在净化天然气过程中会变质, 造成净化装置腐蚀、脱硫性能下降、运行不平稳、发泡严重时被迫停产^[21-24]。随着天然气上产步伐不断加快, 胺液变质问题对生产的影响比过去更为突出, 严重制约了净化生产环节的稳定和上产。以转化和脱除胺液中有毒变质产物, 恢复胺液性能为目的开发的胺液复活技术是保障净化装置稳定高效运行的关键技术手段。

国内外已有加碱处理、常压蒸馏、减压蒸馏、活性炭吸附、离子交换、电渗析^[25-28]等复活技术, 其对最影响净化装置稳定运行的致泡性变质产物脱除率很低, 即使最先进的美国、加拿大胺液复活技术, 对致泡性变质产物的脱除率也低于 20%, 无法解决胺液变质发泡导致的装置波动、处理量降低、停产等生产难题。胺液中的致泡性变质产物大部分沸点都比醇胺高, 理论上可以采用蒸馏的方法分离去除, 但实际效果不佳, 因为含有致泡性变质产物的胺液沸腾时会起泡, 致泡性变质产物聚集在泡沫表面而被醇胺带走。针对胺液中致泡性变质产物种类多、性质差异大、难以全部脱除且脱除深度要求高的难题, 国内外没有成功经验可借鉴。中国石油原创开发了致泡性变质产物脱除剂与工艺。在充分研究各种致泡性变质产物分子连接性指数、特征官能团、化学反应活性等物化特性的基础上设计吸附剂, 从极化率、表面电荷、孔穴结构、特异性功能基、活性组分等

方面强化吸附剂与致泡性变质产物分子的相互作用势能, 设计固定床吸附—再生工艺流程。通过物理和特异性化学吸附作用实现了对胺液中 70 余种致泡性变质产物的深度脱除, 脱除率超过 97%。在遂宁净化公司、苍溪净化一厂、剑阁、引进、磨溪等净化厂的应用表明, 即使消泡时间高达 3 600 s 以上发泡非常严重的胺液, 复活后起泡趋势也恢复到了与新鲜胺液相当的水平, 首次成功攻克了胺液变质发泡的难题(表 13)。

表 13 净化厂变质胺液复活前、后发泡性能对比表

溶液	复活技术	致泡性变质产物含量(质量分数)	起泡高度 / mm	消泡时间 / s
新鲜胺液	未复活	< 0.000 1%	14	4
	未复活	0.250 0%	> 500	> 3 600
变质胺液	进口技术	0.220 0%	> 500	> 3 600
	中国石油技术	0.001 1%	27	9

国内外已有胺液复活技术脱除腐蚀性变质产物——热稳定盐时, 会同时脱除配方型醇胺溶液中加入 H_2S 选吸性的活性添加剂。所以, 已有技术解决了热稳定盐导致的腐蚀问题, 但又造成胺液脱硫性能严重下降, 天然气净化厂处理量大幅降低的问题。针对配方型醇胺溶液在复活过程中活性添加剂与热稳定盐共脱除的难题, 中国石油发明了一种含排斥基的新型金属有机配位分离材料, 在此基础上形成的热稳定盐选择性脱除技术, 在热稳定盐脱除率不降低的前提下对活性添加剂的保留率比已有技术提高了 96.5%。针对国内外离子交换胺液复活技术脱除无机热稳定盐时会生成无机碱, 导致胺液中的硫氢根浓度增大, 继而使醇胺吸收 H_2S 的化学平衡逆向移动, 造成胺液脱硫性能下降的难题, 中国石油发明了无机热稳定盐转化技术, 引入带亲电基团的聚合物吸附醇胺分子使其质子化, 再与无机热稳定盐反应, 使其定向转化为热稳定胺盐(其复活产物是醇胺和水), 避免了无机碱的生成。热稳定盐选择脱除技术和无机热稳定盐转化技术在宣汉、安岳净化公司、遂宁净化公司、苍溪净化一厂、引进、磨溪、剑阁等净化厂的 13 套净化装置的应用表明, 这两项技术不仅降低了胺液腐蚀性, 还恢复了胺液的脱硫性能(表 14)。解决了胺液变质后脱硫性能无法恢复这个长期困扰含硫天然气净化行业的共性难题。

表 14 净化厂变质胺液复活前、后脱硫性能对比表

溶液	复活技术	热稳定盐含量（质量分数）	活性添加剂保留率	原料气 H ₂ S 体积分数	产品气 H ₂ S 含量/(mg·m ⁻³)
新鲜胺液	未复活	< 0.000 1%	—	1.11%	3.21
	未复活	0.250 0%	—	1.10%	7.17
变质胺液	进口技术	0.220 0%	4.2%	1.11%	21.60
	中国石油技术	0.001 1%	98.5%	1.12%	3.34

在致泡性变质产物脱除、热稳定盐选择性脱除、无机热稳定盐转化 3 项技术的基础上集成开发了胺液深度复活工艺。胺液深度复活工艺是目前国内外唯一一种能深度脱除醇胺溶液中 70 余种致泡

性变质产物，热稳定盐脱除率和活性添加剂保留率均能达到大于 90% 的技术（表 15）。在胺液复活技术领域实现了从“跟跑”到“领跑”的跨越式发展。

表 15 胺液复活技术对比表

	蒸馏	离子交换	电渗析	活性炭吸附	胺液深度复活
热稳定盐脱除率	> 90%	> 90%	> 90%	< 20%	> 90%
活性添加剂保留率	< 5%	< 5%	< 5%	> 98%	> 98%
致泡性变质产物脱除率	< 20%	< 20%	< 20%	烃类致泡性变质产物 20% ~ 65% 其他致泡性变质产物 < 20%	> 97%

3.3.2 净化装置腐蚀控制技术

高含硫净化装置工艺节点多、规模大，运行工况涉及高温、高压、高酸气、热稳定盐，且气、液、固三相交互耦合，导致净化装置腐蚀失效时有发生，影响净化装置的长周期平稳运行。国内外研究普遍从腐蚀薄弱环节、腐蚀主控因素研究出发，目前已经形成基本满足石化行业标准要求的净化厂腐蚀控制技术，结合腐蚀监 / 检测体系，可有效管控净化厂装置安全运行。

针对净化厂腐蚀因子多，控制因素识别难的问题，国内外学者通过室内试验模拟评价、现场腐蚀监 / 检测、失效案例分析，明确了净化厂腐蚀易发生部位主要集中在腐蚀环境涉及高温、酸气、酸水的设备与管线，如再生塔、重沸器及再生环节的碳钢管线，并相继开展了酸气（H₂S/CO₂）、Cl⁻、热稳定性盐、温度、流速等因素对不同设备材质的腐蚀行为研究^[29]。通过引入灰色关联度法，进一步明确了净化装置的腐蚀主控因素及其占比（图 2），并首次发现了甘氨酸对腐蚀的影响（图 3）。

鉴于主控因素研究结果，国内外普遍从工艺参数控制、合理选材及结构优化 3 个方面开展研究^[30]，并形成三位一体的综合防控技术。如普遍要求碳钢设备酸气负荷低于 0.6 mol/mol，胺液流速低于 1.0 m/s，胺液浓度低于 50%，醇胺溶液再生塔小于 127 ℃。针

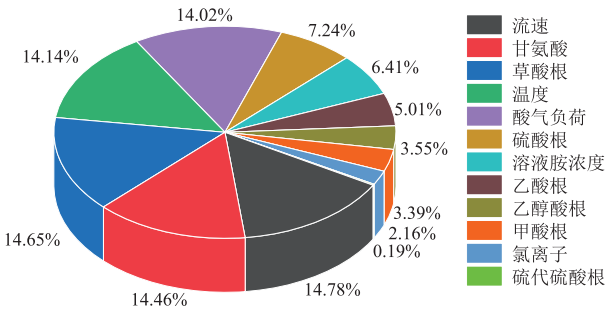


图 2 基于灰色关联的腐蚀主控因素及其占比图

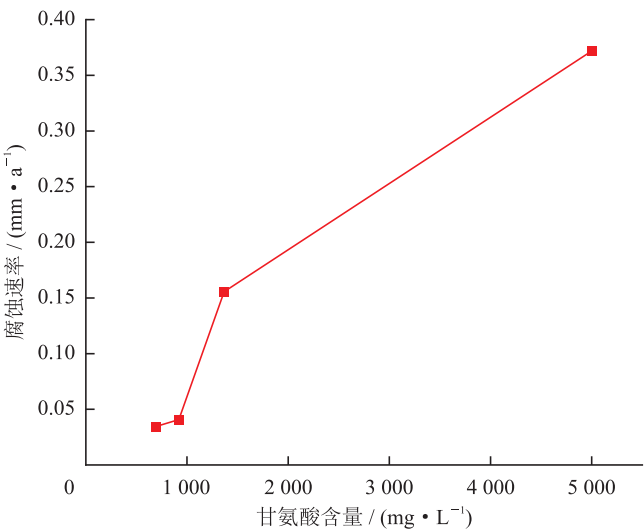


图 3 甘氨酸含量对腐蚀速率的影响图

对需要重点关注,且国外研究较少的热稳定性盐控制指标^[31],中国石油通过系统研究,给出了详细的热稳定盐控制值(表16)。对于频繁出现腐蚀失效及泄漏后果较高的设备建议优化结构及升级管材,从设计上保障设备和管线的本质安全^[32]。加拿大 Brazeau 净化厂再生塔、重沸器等设备采用了不锈钢或复合钢板材质。中国石化普光净化厂、中国石油宣汉和万州净化厂设备的选材如表17所示。此外,国外对缓蚀剂控制技术也有研究,但普遍应用于净化厂循环水系统。中国石油针对常规循环水缓蚀阻垢剂含磷量高,不适应环保要求的问题,基于多元协同作用,研发形成一种具备晶格畸变作用的聚羧酸型无磷缓蚀阻垢剂,可将循环水的总磷含量控制低于0.5 mg/L,腐

蚀速率不大于0.075 mm/a,阻垢率不低于90%,国内外性能指标对比如图4所示。

表16 热稳定盐控制指标表

检测项目	含量参考指标
乙酸根	< 0.10%
甲酸根	< 0.10%
氯离子	< 0.10%
硫酸根	< 0.05%
草酸根	< 0.05%
硫代硫酸根	< 0.10%
N,N-二羟乙基甘氨酸	< 0.05%
总盐(以阴离子计)	< 1.00%

注:各检测项目含量以质量分数计。

表17 高含硫净化厂设备材料表

设备	宣汉净化厂	普光净化厂	万州净化厂
原料气过滤分离器	不锈钢(316 L)	碳钢(SA516-70)+不锈钢(316 L)	不锈钢(316 L)
吸收塔	上部:合金钢(SA516Gr65)+不锈钢(TP321) 下部:合金钢(SA516Gr65)	合金钢(SA516Gr70)+不锈钢(316 L)	合金钢(16MnR)
再生塔	合金钢(SA516Gr60)	合金钢(16MnR)+不锈钢(316 L)	碳钢(Q245R)+不锈钢(316 L)
贫富液换热器	不锈钢(316 L)	不锈钢(316 L)	不锈钢(316 L)
重沸器	不锈钢(TP321)	不锈钢(316 L)	不锈钢(316 L)

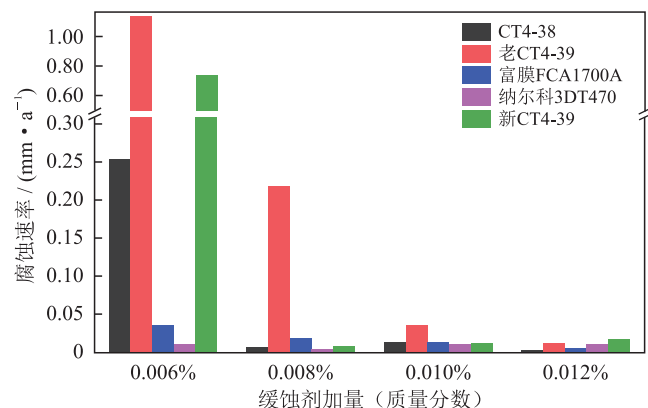


图4 无磷缓蚀阻垢剂性能对比图

腐蚀监/检测方面,国内外普遍采用多种监/检测技术联合使用,为运行管理提供决策依据^[33],技术难点主要在于监/检测点的选择如何兼具经济性及代表性。监/检测重点通常为脱硫单元、尾气处理单元、硫磺回收单元中的换热器、塔器、罐类、管线弯头等。腐蚀监测常用方法包括:挂片法、电感探针法、电阻探针法、线性极化法、电化学噪声技术、超声波测厚腐蚀监测法等,优先采用挂片法+电感/电阻

探针法,对于焊缝处、管线弯头等位置推荐使用固定式超声波腐蚀监测法,其他方法可作为装置出现严重腐蚀问题时的补充。宣汉净化厂建立较为完整的腐蚀监测体系,结合工艺流程与腐蚀机理,确定腐蚀监测部位,分别采用腐蚀挂片、定点测厚、射线剖面成像、管道外部漏磁等多种腐蚀监控手段。以脱硫系统为例,设备测厚如图5所示,结果显示除脱

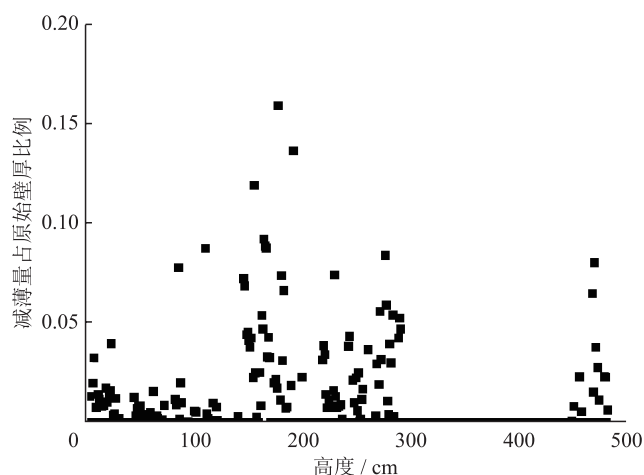


图5 脱硫系统再生塔超声波测厚图

硫系统再生塔中下局部点位最大减薄量超过 10% 外,其余设备整体处于轻度减薄(壁厚减薄小于 10%)。

无损腐蚀检测技术主要有超声检测、相控阵、衍射时差法超声检测、电磁超声检测、涡流检测等,并逐渐向智能化、功能多样性以及信息中国石油开放化方向发展,实际应用中应依据设备结构特点、运行工况选择相应的检测技术组合以优势互补^[34]。现场多采用“目视+渗透+超声测厚”的组合方式,发现疑似缺陷,再精检复验。现阶段国内外净化装置的腐蚀检测均是在停产检修阶段,为了满足净化装置长期安全运行迫切需要,及时发现运行阶段不可预见和无法监测到的腐蚀问题,已在国内率先开展了净化装置不停车在线腐蚀检测技术可行性实践,克服了运行条件下面临的高空、高温、动火等作业安全风险以及检测精度降低的难题,综合采用高温电磁超声、脉冲涡流、阵列涡流、DR 射线等技术手段,对分离器、吸收塔、再生塔等塔罐和管线进行了不停车检测,创新形成不停车在线腐蚀检测总体技术思路,如图 6 所示,为检修周期决策提供了重要支撑。

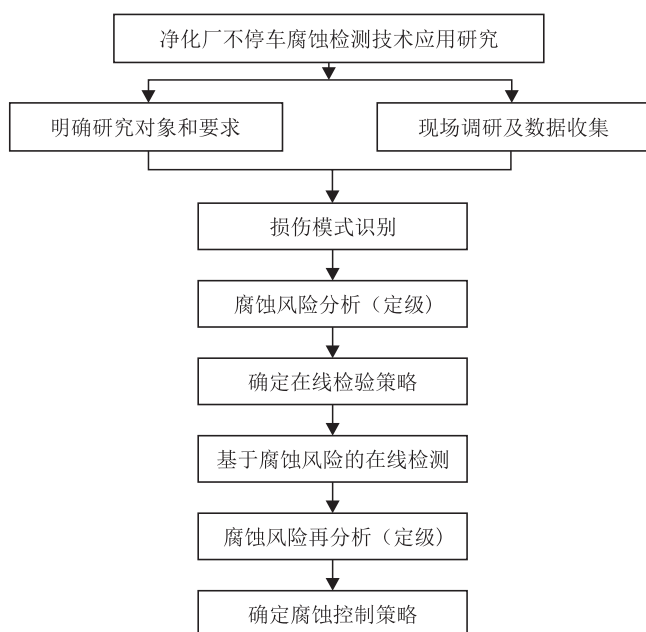


图6 不停车在线腐蚀检测技术思路图

3.3.3 净化装置长周期运行风险评价技术

针对净化装置每年开展停产检修的现状,延长检修周期的决策难点在于科学识别限制装置长周期安全运行的风险。通过开展长周期运行风险评价技术研究,形成了基于完整性评价的综合评价技术,并在多套净化装置开展应用。在中石化所属普光天然气净化厂和元坝天然气净化厂通过多列装置轮修实现

了“三年一修”,在中石油所属单列装置天然气净化厂大部分实现了“两年一修”。近年来,开发了净化厂多种风险评价技术,其中 RBI、RCM 和 HAZOP/LOPA/SIL 联合评价技术应用效果好,应用较广泛。

RBI (Risk-Based Inspection, 基于风险的检验) 技术是以设备的风险分析及风险分布为基础,制定合理的检验计划,延长低风险设备的检验周期,确保设备安全运行的基础上提高经济效益; RCM (Reliability-Centered Maintenance, 以可靠性为中心的维修) 技术通过系统地对装置中设备的失效模式及后果进行分析和评估,定量评价每个失效模式的风险及失效原因,并制订出针对维护策略,是目前国际上流行的、用以确定设备预防性维修工作、优化维修制度的一种系统工程方法; HAZOP (Hazard and Operability, 危险与可操作性风险分析) 是一种定性分析危险性的评价方法,用于探明生产装置和工艺过程中的危险及其原因,寻求削减对策; LOPA (Layer of Protection Analysis, 保护层分析) 是一种半定量的工艺危害分析方法,用于确定发现的危险场景的危险程度,定量计算危害发生的概率,对已有保护层的保护能力不足的可以推算出需要的保护措施; SIL (Safety Integrity Level, 安全完整性等级) 是一种定量的安全评价方法,针对安全仪表系统的一些关键因素如安全失效分数、平均失效概率等进行计算,得到设计合理的 SIL 等级。

4 天然气净化技术面临的挑战及发展趋势

随着中国高含硫天然气开发不断向超深、超高温、复杂碳酸盐岩储层进军,勘探开发对象日趋复杂,高含硫天然气资源品质劣质化趋势不断加剧。高含硫、高含碳、高含有机硫天然气的净化处理将成为常态。这对中国高含硫天然气净化提出了 4 大挑战。针对这 4 大挑战,建议开展相应的技术攻关,作好技术储备。

4.1 天然气净化技术面临的挑战

1) 安全环保要求方面。商品天然气质量和天然气净化厂外排尾气 SO_2 浓度控制越来越严格,给高含硫天然气净化技术提出了更高的要求,体现在两方面: ① GB 17820 和 GB 39728 两大标准可能参照汽油柴油产品标准和炼油厂尾气排放标准进一步收紧,天然气净化厂尾气全天候全时段达标工作已开始部署,

天然气净化厂现有脱硫和硫磺回收技术需要不断升级；②净化装置性能下降对生产的影响进一步增大，净化装置性能小幅度的下降都可能造成产品气和尾气超标，或产量降低，净化装置性能监控技术的精准性、时效性与效率需要进一步提高。

2) 生产保障方面。在能源结构优化、保障能源安全的背景下，含硫天然气开发速度将不断加快，硫化物深度脱除与高效转化技术是实现油气清洁生产的重要保障，并需要净化厂进一步提高稳定运行周期，实现产量增长，提高保供能力。随着勘探开发向超深层挺进，天然气净化面临原料气气质中有机硫含量增加及种类愈加复杂，对有机硫脱除技术提出了更高要求；同时随着钻完井、储层改造、排水采气、集输系统防腐等各环节新技术与新工艺的应用，原料天然气携带杂质情况发生变化且更为复杂，加大了净化装置稳定运行的难度。体现在两方面：①复杂含硫气中硫化物精准脱除难度大，现有技术在商品气脱损、装置运行能耗等方面还需进一步优化；②开发技术变化后带来的原料天然气杂质组成变化对净化装置运行的影响尚不明确，相应的对策技术研发缺乏依据，难以找准方向。

3) 新技术发展方面。光学、电学、材料、计算机、电子信息等领域技术发展迅速，如何应用这些领域的新研究成果，推动高含硫天然气净化装置稳定运行保障技术向着更精准、环保、高效、智能化方向发展，尚需开展大量的探索性研究。

4) 适应新的生产需求方面。随着勘探开发深入，超深、高含硫、大产量探井及评价井不断出现，尽早实现这类井单井试采，气藏高效开发急需解决的重点生产技术难题。这类井由于潜硫量显著增加、压力明显增大，现有络合铁法单井脱硫技术的低硫化氢容量限制了单井脱硫装置撬装化建设，在复杂气质与高压工况条件下存在装置硫磺堵塞与药剂消耗增大等问题，现有技术还不能满足新的生产需求下高含硫单井试采快建快投与长期稳定运行需求。

4.2 天然气净化技术发展趋势

1) 脱硫脱碳技术。需持续开发复杂含硫气中多形态硫化物深度脱除技术。目前脱硫脱碳技术多以配方溶剂开发为主，未来发展方向是通过机理研究指导分子结构设计，通过引入功能基团、改变基团之间的结合方式、提高分子活化能等途径，促进目标组分的精准脱除，同时配合工艺和设备优化实现商品气气质提升和净化装置节能降耗。

2) 硫磺回收技术。需开展硫磺回收装置检维修期间尾气 SO_2 减排技术研究，实现天然气净化厂尾气全天候全时段达标。目前已研发并应用了硫磺回收尾气固定床 SO_2 吸附技术，部分解决了装置开停工期间尾气 SO_2 达标排放问题。未来发展方向是通过研发高二氧化硫容量可再生 SO_2 催化吸附技术，实现装置排放尾气自循环处理，杜绝固废二次污染。

3) 装置平稳运行技术。需持续研究新开采工艺条件下胺液变质特点和新型脱硫溶剂自身的降解特点及分离特性，持续攻关不同工况下变质胺液复活系列技术，增强对复杂杂质适应性。同时，研发复合材料的无损检测技术、净化装置腐蚀预测技术、净化装置腐蚀风险识别与腐蚀预警技术，综合形成数据传输自动化、风险识别信息化、腐蚀预警智能化的净化厂腐蚀风险管控平台，实现腐蚀管理由被动防腐向主动防腐转变，降低装置腐蚀失效率，延长净化厂检修周期。

4) 高含硫气井单井高效低成本净化技术。创新高含硫气井单井净化技术，支撑新发现高含硫气藏单井试采和气井产能快速发挥。针对高含硫气井单井高、潜硫量持续增加的特点，需要提高单井脱硫技术稳定运行硫化氢容量，满足单井脱硫装置撬装化、模块化、小型化建设需求，加快高含硫气井单井撬装化处理装置建设；同时提高单井脱硫技术对中高潜硫量天然气的适应性，降低脱硫过程药剂消耗，实现单井脱硫装置长期稳定高效运行，促进天然气新增产能有效发挥。

5 结论

1) 随着中国高含硫天然气开发不断深入，高含硫、高含碳、高含有机硫天然气的净化处理已常态化。高含硫天然气净化过程中的脱硫脱碳、硫磺回收、尾气处理、装置稳定运行等是高含硫天然气开发生产的重要环节，国内“十三五”以来围绕相关工艺和药剂开展了技术攻关，形成了配套技术，取得了显著成效。

2) 脱硫脱碳方面，以高含硫天然气有机硫脱除为核心的技术已开发成功并实现工业应用，以 CT-Redox 和 CT-LOP 工艺为代表的络合铁法脱硫技术则有力地保障了中国高含硫天然气单井脱硫生产；硫磺回收及尾气处理方面，围绕日益严苛的国家标准要求，研发了大型硫磺回收装置有机硫水解与尾气高效处理技术，实现了装置尾气超低排放；净化装

置稳定运行方面,以配方型脱硫胺液复活、高含硫净化厂设备腐蚀防护和装置风险评价为代表的关键技术已全面实现国产化,总体水平与国外相当,部分技术处于国际领先水平。三方面的研究成果为渡口河等高含硫净化厂的建设和运行提供了技术储备。

3) 结合中国高含硫天然气开发实际,还需在复杂含硫天然气中多组分有机硫深度脱除、净化装置尾气全天候全时段达标、物理化学类脱硫溶剂复活、高含硫净化厂耐腐蚀材质等方面开展技术攻关,进一步提升中国高含硫天然气开发技术水平。

参 考 文 献

- [1] 胡勇,惠栋,彭先,等. 高含硫气藏开发关键技术新进展、挑战及攻关方向[J]. 天然气工业, 2022, 42(12): 23-31.
HU Yong, HUI Dong, PENG Xian, et al. Key development technologies for high-sulfur gas reservoirs: New progress, challenges and key research directions[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(12): 23-31.
- [2] 史文洋,高敏. 存在液流析出的超深高含硫气藏压力响应特征[J]. 非常规油气, 2022, 9(6): 75-80.
SHI Wenyang, GAO Min. Pressure response characteristics of ultra-deep and high-sulfur gas reservoirs with liquid sulfur condensation[J]. Unconventional Oil & Gas, 2022, 9(6): 75-80.
- [3] 罗曦. 基于灰色关联分析的大牛地古生界含硫气井腐蚀因素研究[J]. 非常规油气, 2021, 8(5): 115-120.
LUO Xi. Grey correlation analysis of corrosion factors of sulfur-containing gas well in Daniudi Lower Paleozoic[J]. Unconventional Oil & Gas, 2021, 8(5): 115-120.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气藏分类: GB/T 26979—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China & Standardization Administration of the People's Republic of China. The classification of natural gas pool: GB/T 26979-2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [5] 黄黎明. 高含硫气藏安全清洁高效开发技术新进展[J]. 天然气工业, 2015, 35(4): 1-6.
HUANG Liming. New progresses in safe, clean and efficient development technologies for high-sulfur gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(4): 1-6.
- [6] 杨超越,常宏岗,薛靖文,等. 天然气中硫醇的深度脱硫溶剂研发与工业应用[J]. 天然气工业, 2023, 43(3): 123-132.
YANG Chaoyue, CHANG Honggang, XUE Jingwen, et al. Research & development and evaluation of a deep mercaptan removal solvent in natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(3): 123-132.
- [7] 陈庚良,常宏岗. 配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展动向[M]. 第2版. 北京: 石油工业出版社, 2009: 80-90.
CHEN Gengliang, CHANG Honggang. Application of formula solvent and development trend of gas purification process[M]. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 80-90.
- [8] 常宏岗. 胺法选择性脱硫工艺评述[J]. 天然气工业, 1995, 15(6): 61-65.
CHANG Honggang. Amine process review of selective H₂S removal[J]. Natural Gas Industry, 1995, 15(6): 61-65.
- [9] OKONKWO C N, LEE J J, DE VYLDER A, et al. Selective removal of hydrogen sulfide from simulated biogas streams using sterically hindered amine adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122349.
- [10] SARTORI G, HO W S, THALER W A, et al. Sterically-hindered amines for acid gas absorption[M]//PAUL J, PRADIER C M. Carbon dioxide chemistry. Cambridge: Woodhead Publishing, 1994: 205-221.
- [11] 彭修军,黄帆,谢文静,等. 活化 MDEA 脱碳溶剂 CT8-23 在天然气提氦厂的应用[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(4): 26-30.
PENG Xiujun, HUANG Fan, XIE Wenjing, et al. Application of activated MDEA decarbonization solvent CT8-23 in the plant of enriching Helium from natural gas[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2016, 45(4): 26-30.
- [12] 杨超越,常宏岗,何金龙,等. 基于 GB 17820—2018 的天然气净化工艺探讨[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(1): 1-6.
YANG Chaoyue, CHANG Honggang, HE Jinlong, et al. Discussion on the purification process of natural gas based on GB 17820-2018[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2019, 48(1): 1-6.
- [13] SÖNMEZ H G. Techno-economic evaluation of a liquid redox process employing amino acid salts for sour natural gas treatment[D]. Berlin: Technischen Universität Berlin, 2017.
- [14] BOULEGUE J. Solubility of elemental sulfur in water at 298 K[J]. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 1978, 5(1): 127-128.
- [15] MOL A R, VAN DER WEIJDEN R D, KLOK J B M, et al. Properties of sulfur particles formed in biodesulfurization of biogas[J]. Minerals, 2020, 10(5): 433.
- [16] MOL A R, PRUIM S D, DE KORTE M, et al. Removal of small elemental sulfur particles by polysulfide formation in a sulfidic reactor[J]. Water Research, 2022, 227: 119296.
- [17] DE RINK R, KLOK J B M, VAN HEERINGEN G J, et al. Increasing the selectivity for sulfur formation in biological gas desulfurization[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4519-4527.
- [18] JANSSEN A J H, ARENA B J, KIJLSTRA S. New developments of the THIOPAQ process for the removal of H₂S from gaseous streams[Z]. 2000.
- [19] 马孟平,吕岳琴,万书华,等. 深度脱除高含硫天然气中有机硫的 Sulfinol-X 脱硫工艺[J]. 天然气工业, 2021, 41(10): 127-132.
MA Mengping, LYU Yueqin, WAN Shuhua, et al. Sulfinol-X desulfurization process for deep removal of organic sulfur from high-sulfur natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(10): 127-132.

- 127-132.
- [20] AMARARENE F, BOUALLOU C. Kinetics of carbonyl sulfide (COS) absorption with aqueous solutions of diethanolamine and methyl-diethanolamine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(19): 6136-6141.
- [21] CUMMINGS A L, WAITE S W, NELSEN D K. Corrosion and corrosion enhancers in amine systems[C]//The Brimstone Sulfur Conference. Banff: MPR Services, Inc., 2005: 1-19.
- [22] 段永锋, 张杰, 宗瑞磊, 等. 天然气净化过程中热稳定盐的成因及腐蚀行为研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(1): 1-7.
- DUAN Yongfeng, ZHANG Jie, ZONG Ruilei, et al. Study on the cause and corrosion behavior of heat stable salt in natural gas purification process[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2018, 35(1): 1-7.
- [23] 颜晓琴, 何培东, 何金龙, 等. 天然气净化装置胶状堵塞物形成原因与机理研究[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(6): 579-584.
- YAN Xiaoqin, HE Peidong, HE Jinlong, et al. Formation causes and mechanisms study of jelly blockages in natural gas purification units[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2014, 43(6): 579-584.
- [24] 孙姣, 孙兵, 姬春彦, 等. 天然气脱硫过程的胺液污染问题及胺液净化技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(10): 2771-2777.
- SUN Jiao, SUN Bing, JI Chunyan, et al. Introduction of amine liquid pollution in natural gas desulfurization process and purification technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(10): 2771-2777.
- [25] MILLARD M G, BEASLEY T. Contamination consequences and purification of gas treating chemicals using vacuum distillation[C]//Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman: University of Oklahoma, 1993.
- [26] PAL P, BANAT F, ALSHOAIBI A. Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013, 15: 14-21.
- [27] PARISI P, BOSEN S. Electrodialysis-effective amine reclamation with minimal operational impact[C]//The 85th GPA Annual Convention. Grapevine: GPA, 2006: 815-829.
- [28] 周斯雅, 李涛, 刘文祝, 等. 天然气净化装置长周期运行对策分析[J]. 天然气与石油, 2021, 39(6): 12-18.
- ZHOU Siya, LI Tao, LIU Wenzhu, et al. Analysis on countermeasures for long-cycle operation of natural gas purification plant[J]. Natural Gas and Oil, 2021, 39(6): 12-18.
- [29] 李玉阁, 潘贤魁, 陈晓林, 等. 不锈钢在脱硫装置高含硫环境下防腐蚀研究[J]. 石油化工设备技术, 2021, 42(1): 45-48.
- LI Yuge, PAN Xiankui, CHEN Xiaolin, et al. Corrosion prevention of stainless steel in high sulfur environment of desulfurization unit[J]. Petro-Chemical Equipment Technology, 2021, 42(1): 45-48.
- [30] WU Guiyang, GU Xikui, ZHAO Wanwei, et al. Corrosion behavior of carbon steel in H_2S - CO_2 - H_2O -methyl-diethanolamine (MDEA) solution under the presence of chloride ions[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2021, 68(4): 284-292.
- [31] WU Wei, HU Haijun, Lyu Yuhai, et al. An alternative corrosion risk assessment method for industrial pipelines in natural gas purification plant[C]//ASME 2020 Pressure Vessels & Piping Conference. Virtual: ASME, 2020: V008T08A027.
- [32] SHI Zeyang, LYU Jianjun, E Zhipeng, et al. Numerical simulation of acid gas distribution and corrosion characteristics in connecting pipe of lean/rich amine heat exchanger[J]. Coatings, 2022, 12(10): 1460.
- [33] 张强, 黄刚华, 江晶晶, 等. 含硫气田天然气净化厂腐蚀控制与监 / 检测[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(2): 19-25.
- ZHANG Qiang, HUANG Ganghua, JIANG Jingjing, et al. Corrosion control and monitoring/detection of natural gas purification plant in sour gas field[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2018, 47(2): 19-25.
- [34] 商剑峰, 李坛, 刘元直, 等. 高含硫天然气净化厂管线腐蚀监测方法的优选与应用——以普光气田为例[J]. 天然气工业, 2014, 34(1): 134-138.
- SHANG Jianfeng, LI Tan, LIU Yuanzhi, et al. Selection and application of corrosion monitoring methods in high-sulfur natural gas purification plants in the Puguang Gas Field[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(1): 134-138.

(修改回稿日期 2023-07-16 编辑 何 明)



全文
互动