

长庆气田第二净化厂 MDEA 脱硫溶液发泡原因 (Ⅱ)

——发泡原因及处理措施

吴金桥¹ 吴新民² 张宁生² 王新强²
(1.西安交通大学能源与动力工程学院 2.西安石油大学)

吴金桥等.长庆气田第二净化厂 MDEA 脱硫溶液发泡原因(Ⅱ)——发泡原因及处理措施.天然气工业,2005;25(4):171~174

摘 要 在对 MDEA 溶液中各种杂质组分的分析基础上,通过发泡实验考察了操作条件及各种杂质组分对溶液发泡性能的影响。随着 MDEA 浓度、MDEA 溶液温度的逐渐降低,发泡高度及消泡时间逐渐增大;另外随着通风流率和溶液中 CO₂ 负荷的增大,MDEA 溶液发泡高度及消泡时间也逐渐增大。考察了 NaCl、CaCl₂、FeSO₄ 等无机盐对 MDEA 溶液发泡性能的影响。MDEA 溶液中有有机杂质甲醇、三甘醇、重烃对 MDEA 溶液则具有一定的消泡作用,而气井缓蚀剂无疑是强的发泡剂。残液的加入使纯净的 MDEA 溶液发泡性能大幅度地增加,验证了 MDEA 溶液受到了污染是造成溶液发泡的主要原因。最后对 MDEA 溶液发泡提出了相应的处理措施和建议。

主题词 长庆气田 天然气 净化 脱硫 溶液 发泡 原因 影响 系数 措施

长庆气田第二净化厂(以下简称二厂)采用醇胺法脱硫,使用的溶剂是 40%~45% 的 MDEA 水溶液。装置自投产以来,脱硫溶液经常出现发泡严重的现象,导致装置出现拦液、处理能力严重下降、净化气中硫化氢含量超标等事故;同时,溶液发泡还引起雾沫夹带,导致大量胺溶液随气流带走,使溶液损耗急剧增加,造成了严重的经济损失,也严重影响了装置安全、稳定的运行。

一、MDEA 溶液发泡原因分析

胺溶液发泡是一个非常复杂的问题^[1],总的来说,胺溶液发泡是溶液受污染所致。研究表明^[1~7],胺溶液中的污染物一般有 3 种来源:①天然气携带来的,如无机盐、甲醇、气井缓蚀剂、凝析油、润滑油等;②管道及装置的腐蚀产物,如 FeS、Fe₂O₃ 等;③胺溶液的降解产物,如有机酸盐类等。

这 3 类污染物都会导致胺溶液的发泡倾向,但究竟哪一类占主导地位,还需依据具体的操作环境和条件而定。

1. 纯 MDEA 溶液

(1) 纯 MDEA 组分分析

二厂使用的是浙江大学 MDEA 液,总胺含量大于等于 99.0%,水分小于等于 0.5%。对不同生产时间的 MDEA 样进行色谱—质谱分析,峰数并不完

全吻合。由于其中杂质含量很低,而且没有 MDEA 标准样品。因此无法对纯液中杂质组分进行定性或定量分析。对浙江大学不同生产批次的纯 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》中的发泡测试标准。实验条件:温度为 40℃;气体介质为 N₂;流速为 16 L/h;MDEA 浓度为 40%。如没有特别注明,以下发泡实验条件同上)对比,实验结果见表 1。

表 1 不同生产批次新鲜 MDEA 溶液发泡性能表

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
2004 年 4 月	7.5	9.8

从表 1 可看出,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。

(2) 操作条件对纯 MDEA 溶液发泡性能的影响

作者简介:吴金桥,见本期第 168 页。

响

二厂 MDEA 吸收塔是典型的浮阀塔,设计原料气正常进气量为 $375 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力 5.15 MPa,操作温度 45.5°C , 0.40 mol 酸气/mol 胺。分别考察 MDEA 溶液浓度变化、温度变化、通气量大小及 CO_2 负荷对其发泡性能(发泡高度、消泡时间)的影响。

从图 1—a 中可以看出,随着溶液中 MDEA 浓度的逐渐降低(由 MDEA 的降解及雾沫夹带损失等引起),溶液的发泡高度及消泡时间都明显增大。

脱硫塔内 MDEA 溶液温度的变化(由原料气进气温度、贫液入塔温度的变化造成)对其发泡性能也

有一定的影响。从图 1—b 可以看出,溶液温度逐渐降低,其发泡高度及消泡时间逐渐增大,而且增大的幅度非常明显。这也验证了冬、春两季溶液发泡事故频繁的现象。

图 1—c 中,随着通气流率(即反映原料气处理量)的增大,溶液的发泡高度和消泡时间成倍增加。

在室内发泡实验,由于 H_2S 气源不易取得,因此以吸收 CO_2 的量表示溶液的酸气负荷。在图 1—d 中,MDEA 溶液中通入 CO_2 的饱和时间反映了溶液中 CO_2 的负荷,说明随着 CO_2 负荷的增加,溶液的发泡性能快速增大,达到饱和后,发泡高度及消泡时间基本保持不变。这说明 MDEA 溶液吸收酸气本身就有很大的发泡趋势,而且一旦原料气处理量增大或原料气中酸气含量较高导致溶液中的酸气负荷变大,发泡几率会增加。

2. 无机盐对 MDEA 溶液发泡性能的影响

(1) MDEA 贫、富液中的无机离子分析

脱硫塔内使用的 MDEA 溶液浓度为 40%,采用蒸气凝结水与纯 MDEA 配制而成。但 MDEA 溶液经使用一段时间后,会含有大量的无机盐类。2003 年 8 月 3 日从二厂采集到 I 区贫、富液各一桶,对其中的无机离子进行分析。分析结果表明,溶液中无机离子主要有铁离子、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和少量的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。其中铁离子主要是由于系统腐蚀产生的, Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则可能主要是由天然气携带的地层水带入的。

(2) 无机盐对 MDEA 溶液发泡性能的影响

向 40% 的纯 MDEA 溶液中添加一定量的 NaCl 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 FeSO_4 来考察无机盐对 MDEA 溶液发泡性能的影响。在图 2 中, NaCl 、 Na_2SO_4 对 MDEA 溶液发泡性能的影响趋势相同,都是随着浓度的增大,发泡高度和消泡时间轻微降低。 CaCl_2 、 MgCl_2 对 MDEA 溶液发泡性能的影响趋势类似,影响都是较小。含有 FeSO_4 的 MDEA 溶液在通氮气条件下,与 Na_2SO_4 的作用一样,但在通天然气条件下时随着溶液中 FeSO_4 浓度的增大,发泡高度及消泡时间都显著增大,如图 2—c 所示。在实验中作者观察到,往含 FeSO_4 的 MDEA 溶液通入含硫天然气后,溶液先变浑浊,随后变成墨绿色,最终变成黑色,泡沫层有大量的黑色 FeS 细小颗粒生成(FeS 颗粒对 MDEA 溶液发泡性能的影响将在下一节重点讨论)。这说明当由于管道及装置腐蚀造成 MDEA 溶液中 Fe 离子含量增大时,将会极大地增大溶液的发泡几率。

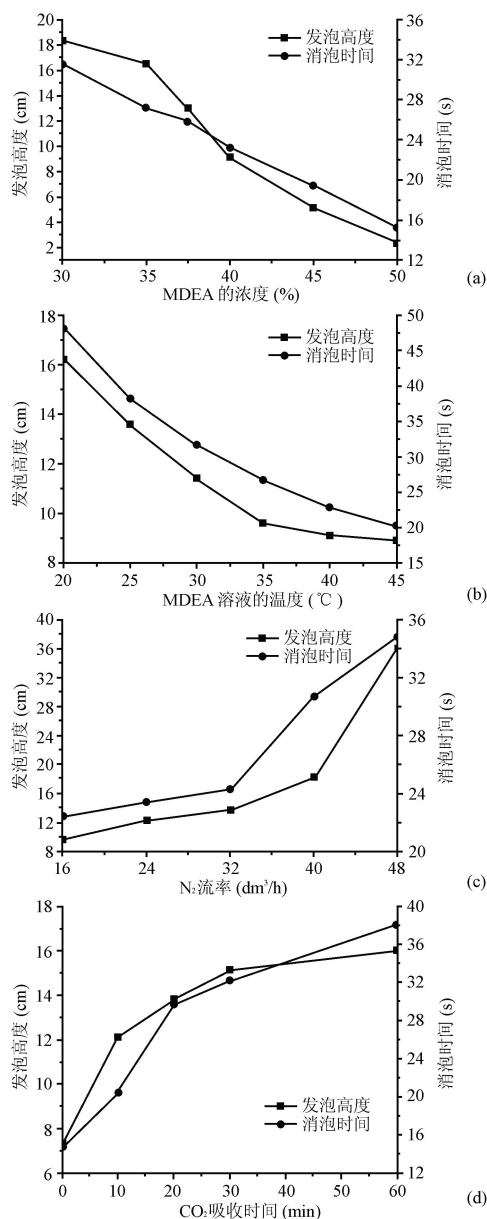


图 1 MDEA 溶液浓度变化、温度变化、通气量大小及 CO_2 负荷对其发泡性能的影响

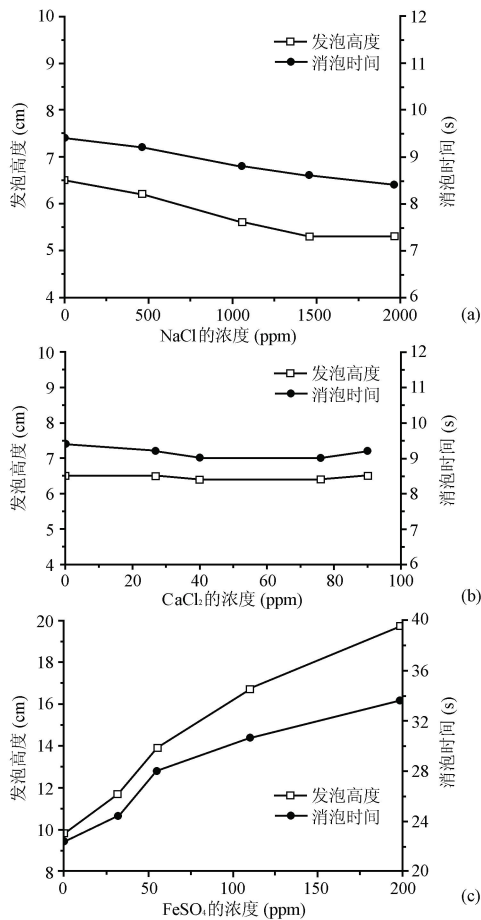


图 2 NaCl、CaCl₂、FeSO₄ 等无机盐对 MDEA 溶液发泡性能的影响
注：c 通入的为含硫天然气

3. 固体颗粒对溶液发泡性能的影响

(1) MDEA 溶液中固体悬浮物分析

观察从现场采集到的 MDEA 富液,溶液颜色黄中发暗,有黑色悬浮物,静置有黑色沉淀。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 等以铁离子构成的化合物、SiO₂ 以及少量活性炭颗粒。

(2) 固体颗粒对溶液发泡性能的影响

从二厂采集了装置发生拦液时的贫、富液,对比溶液过滤前后发泡性能的变化,发现过滤后溶液的发泡高度和消泡时间都有明显降低。这说明了溶液中细小的颗粒对其发泡性能有很大的影响。

将化学纯的 FeS 和活性炭颗粒研碎,过筛,取

100 目以下不同量的颗粒加入到 40% MDEA 溶液中,超声分散,测其发泡性能的变化。

从图 3 可以看出,细小的 FeS、活性炭颗粒都有很强泡沫稳定作用。随着溶液中固体颗粒浓度的增大,MDEA 溶液的发泡高度和消泡时间成倍增加。研究表明^[1,2],FeS、活性炭颗粒这些润湿性差的颗粒和腐蚀产物能促使泡沫稳定,因为它们牢固地粘结在气泡表面,并与气泡转入泡沫中,形成一种特殊的硬壳,从而提高泡沫的机械性质;此外细小固体颗粒阻碍小气泡结合成大群体,从而提高泡沫的稳定性。

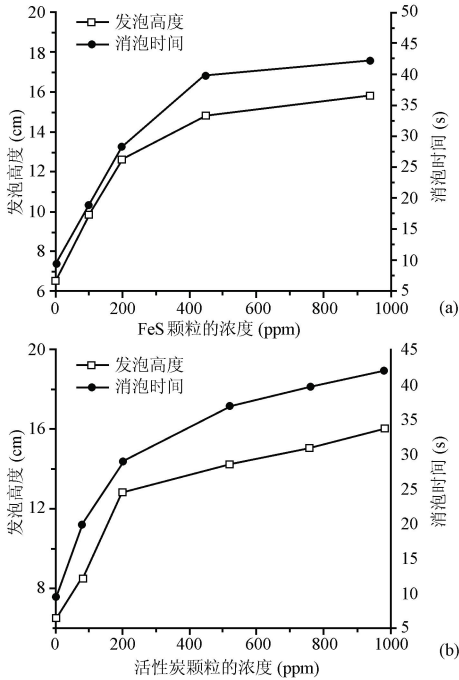


图 3 固体颗粒对 MDEA 溶液发泡性能的影响

4. 有机杂质对 MDEA 溶液发泡性能的影响

(1) MDEA 溶液中有有机杂质分析

对于脱硫溶液中常量有机物来说,他们的主要组分是甲基二乙醇胺(MDEA)和二乙醇胺(DEA)2种,要同时分析这两种有机组分,最好的方法是气相色谱法,此法具有操作简便、所需化学药剂较少、分析时间短、结果准确等优点。但是对于其中的微量有机杂质组分的分析,目前简洁有效办法不多。对于胺溶液中的有机或无机离子,如乙酸根、甲酸根、草酸根、硫酸根、硫代硫酸根等,离子色谱分析提供一种快速简便的确定方法。对于胺溶液中微量有机杂质成分的定量确定,可以采用减压蒸馏进行馏分切割,然后进行色谱—质谱分析。此方法得到的分析结果也只是一个有一定可信度的结果,并不能 100% 确定。因此,MDEA 溶液中有有机杂质成分分

析方法,值得进一步研究。

(2) 有机杂质对 MDEA 溶液发泡性能的影响

虽然没有得到确定的有机杂质成分及含量,通过对天然气的开采及处理工艺的研究,MDEA 溶液中可能存在的有机杂质组分有以下几种:①甲醇,作为天然气水合物抑制剂加入到生产井中,由于沸点低,可能随天然气携带进入;②三甘醇(TEG),开采出的天然气首先经过三甘醇脱水才能进入集输站;③气井缓蚀剂,以煤油为溶剂的气井缓蚀剂在生产井中加入,可能随天然气携带进入;④重烃(也有文献称作液烃),开采出的天然气中的重烃(C_6^+)含量一般在 0.1% 以下,但到了冬季有时可能超过 0.1%;⑤甲酸、乙酸,MDEA 可能的降解中间产物。

除考察了上述 5 种可能杂质对 MDEA 溶液发泡性能的影响外,还考察了残液的影响。对发泡贫液过滤后,减压蒸馏除去水分、绝大部分 MDEA 后,剩余的黑色膏状物为残液。

从图 4—a、b 可以看出,甲醇对 MDEA 溶液发泡性能的影响不大,而三甘醇有轻微得消泡作用,发泡高度和消泡时间都随着加入浓度的增加略有降低。

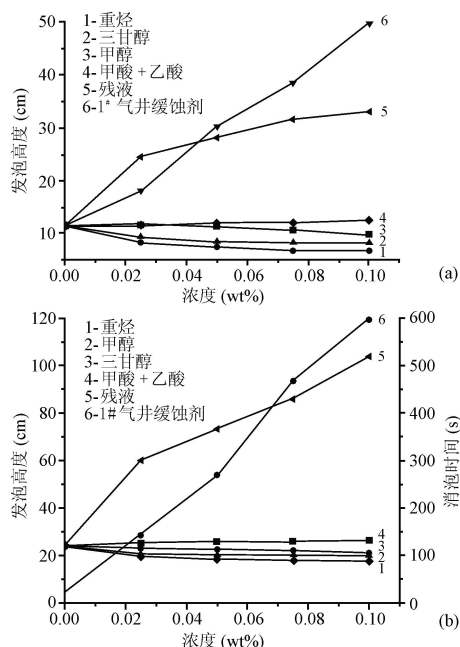


图 4 甲醇、三甘醇、重烃、气井缓蚀剂、甲酸+乙酸及残液等对 MDEA 溶液发泡性能的影响
注: b 图中曲线 6 对应的是右边纵坐标

在本次研究中,重烃(以长庆气井采出的凝析油代表, $C_6 \sim C_{12}$ 的组分占其总组分的 80% 以上)的加入对 MDEA 溶液有一定的消泡作用。但有研究表明^[2],当溶液中存在能促进重烃溶解的物质(例如有机羧酸)时,重烃便是一种较强的稳泡剂。另外新生

态的细小 FeS 颗粒能强烈吸附液态重烃,二者协同作用会造成 MDEA 溶液的严重发泡。下一步将就此作更细致地研究。

气井中使用的气井缓蚀剂无疑是非常强的发泡剂。随着气井缓蚀剂浓度的增大,发泡高度成倍增大,而消泡时间更呈十几倍地增加(图 4—b)。

甲酸+乙酸对 MDEA 溶液发泡性能影响较小。

从图中可以看出,残液的加入使纯净的 MDEA 溶液发泡性能大幅度地增加,验证了 MDEA 溶液受到了污染是造成溶液发泡的主要原因。

二、处理措施及建议

1. 预防 MDEA 溶液发泡的措施及建议

- (1) 加强对纯 MDEA 溶剂的产品质量监控。
- (2) 加强对原料气的分离过滤工作。
- (3) 监控原料气输送管道及脱硫装置的腐蚀状况,并积极进行防腐处理。
- (4) 加强对脱硫溶液的清洁过滤工作。
- (5) 定时检测 MDEA 脱硫溶液的浓度,及时添加新鲜 MDEA 溶剂,并做好隔氧工作。
- (6) 建议对原料气进行预热处理,尤其是在冬季,以减少重烃的带入。

2. MDEA 溶液发泡的处理措施及建议

- (1) 保证在设计的塔压下运行,减少气体处理量。
- (2) 及时加入少量的消泡剂,降低溶液的发泡趋势。
- (3) 建议采用超声波消泡设施对脱硫装置进行消泡。

参 考 文 献

- 1 Pauley C R. Face the facts about amine foaming. Chemical Engineering Progress, 1991; 87(7): 33—38
- 2 Pauley C R, Hashemi R, Caothien S. Ways to control amine unit foaming offered. Oil and Gas Journal, 1989; 87(50): 67—75
- 3 Stewart E J, Lanning R A. Reduce amine plant solvent losses. Hydrocarbon Processing, 1994; 73(5): 67—81
- 4 Stewart E J, Lanning R A. Reduce Amine Plant Solvent Losses. Hydrocarbon Processing, 1994; 73(6): 51—54
- 5 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
- 6 Haws R. Contaminants in Amine Gas Treating. GPA Houston Regional Meeting, 2001; 1—13
- 7 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

(修改回稿日期 2005-02-03 编辑 居维清)