

湿法脱硫技术在单井天然气开发上的应用

郑国述* 陈 芮

(四川石油管理局川东钻探公司渝达天然气综合利用公司)

郑国述等. 湿法脱硫技术在单井天然气开发上的应用. 天然气工业, 2002; 22(3): 81~ 83

摘 要 目前湿法脱硫技术在大型脱硫厂广泛使用, 单井上则没有使用。但是许多高含硫气井远离脱硫厂, 要将这些气井的天然气资源开发出来变成可使用的商品气, 需要投入大量资金修建输气管道将高含硫天然气输送至脱硫厂进行脱硫, 这就限制了对许多高含硫的中低产量气井的开发。针对这一状况, 对湿法脱硫技术在单井上的应用进行了研究; 阐明了单井湿法脱硫的基本原理, 确定了单井湿法脱硫的工艺流程; 指出了湿法脱硫技术在单井上的使用需要解决的几个关键技术, 并在铁浅一井高含硫天然气气井开发上对这一技术进行了使用。结果证明该工艺在单井天然气脱硫方面效果显著, 能净化出合格的天然气, 且经济、合理, 为大量高含硫、中低产量边远气井的开发展现了广阔的前景。

主题词 气井 单井 气体脱硫 应用

采用碱液将天然气中的 H₂S 吸附, 然后利用催化剂, 使空气中的氧将硫化氢氧化成单质硫, 通过搅拌使单质硫形成硫泡沫, 从溶液中分离回收。其主要反应如下。

基本工艺流程

1. 脱硫工艺叙述

脱硫工艺装置经试压合格后, 升压待用。地坑槽内碱溶液经溶液泵打入循环槽内, 通过贫液泵升压后分二路进入脱硫塔, 一支路进入一次脱硫塔, 另一支路进入二次脱硫塔, 当一次脱硫塔、二次脱硫塔液位达 50% 时, 液位投入自控状态。高含硫天然气进入装置后通过一次脱硫塔与自上而下的贫液接触, 脱掉气体中的大部分硫化氢; 经脱除大部分硫化氢的天然气随后进入二次脱硫塔, 与自上而下的碱溶液逆流接触, 脱除其中所含的少部分硫化氢。脱掉硫化氢的天然气进入气水分离器, 分离其中所含的夹带水及杂质, 夹带水回到地坑槽循环使用; 经分离器分离出的天然气, 若经 H₂S 含量分析合格, 可直接进入输气管线; 若不合格, 含有微量的硫化氢 (20 mg/m³ < H₂S < 50 mg/m³) 则可进入两台精脱硫塔 (干法脱硫), 脱除所含的硫化氢至合格 (H₂S ≤ 20 mg/m³) 后, 进入输气管线, 见图 1。

经一、二次脱硫塔脱硫后的塔底富含 H₂S 的溶液利用天然气的压力从塔底压出进入再生槽, 在再生槽入口通过两个自吸式喷射器吸收空气将溶液中的硫氢化合物还原成单质硫, 单质硫在再生槽内通

1. 吸收反应基本方程式

$$\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{NaHCO}_3 + \text{NaHS}$$
$$\text{RSH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{RSNa} + \text{NaHCO}_3$$
$$\text{COS} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{S} + 2\text{NaHCO}_3$$
$$\text{CS}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{Na}_2\text{COS}_2 + 2\text{NaHCO}_3$$

2. 析硫反应

IST-888 催化剂吸附的氧, 能氧化负二价的硫为单质硫, 反应如下:

$$\text{NaHS} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{NaOH} + \text{S} \downarrow$$
$$4\text{RSNa} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{IST-888}} 2\text{RSSR} + 4\text{NaOH}$$
$$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S} \downarrow$$
$$\text{Na}_2\text{COS}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{IST-888}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{S} \downarrow$$

3. 催化剂再生

在再生槽中加入空气时, IST-888 吸附 O₂ 恢复活性, 但不存在价数得失。

* 郑国述, 1969 年出生, 工程师; 1993 年毕业于西南石油学院, 2001 年获得西南石油学院石油与天然气开发硕士学位; 现于川东钻探公司从事浅层天然气的勘探开发工作。地址: (400021) 重庆市江北区大庆村。电话: (023) 67401245。

过搅拌形成硫泡沫悬浮于溶液表面上。与此同时溶液还原成又能脱除 H_2S 的贫液, 返回贫液罐再使用。槽内的单质硫以硫泡沫形式悬浮于溶液表面, 通过溢流至熔硫釜内, 进行电加热熔硫, 当温度达到 $157 \sim 164\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 利用密度差将硫磺和溶液分离, 回收硫磺。

2. 脱硫工艺流程

脱硫工艺流程图见图 1。

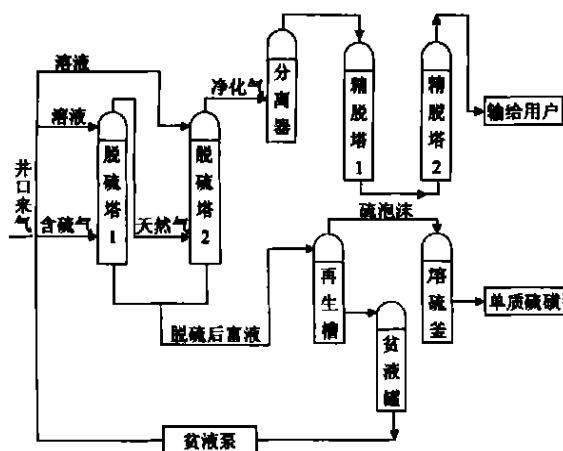


图 1 单井湿法脱硫工艺流程图

3. 脱硫溶液的配制

溶液按 Na_2CO_3 : $4 \sim 10\text{ g/L}$; $NaHCO_3$: $25 \sim 30\text{ g/L}$; IST-888: $10 \sim 20\text{ g/m}^3$ 配制。

关 键 技 术

1) 再生槽是硫磺分离、净化的关键, 其设计是否合理, 关系到硫磺的形成、颗粒的大小以及溶液中悬浮硫的多少, 直接影响到生产能否正常运行。

2) 独特的自吸式空气喷射器是保证硫磺析出的关键。必须保证 $0.4 \sim 0.5\text{ MPa}$ 的喷射压力, 形成喷射作用, 携带富含氧的空气, 确保充足的氧含量, 才能很好地氧化系统中的硫化物, 形成单质硫, 否则溶液将失去脱除 H_2S 的作用。

3) 合理的自动液位控制及贫液分配量。为了控制好一、二次脱硫塔的液位, 保证富液浓度均匀, 特在富液出口设置了液位自动控制系统, 使整个工艺装置保持平衡状态。液位太高容易引起溶液翻塔; 液位太低又会导致含硫天然气直接进入再生槽, 而无法脱硫。

4) 采用 IST-888 六菱环填料专利技术(专利号: 98224119-4), 使渗流阻力降低 20%, 相应塔高径比降低, 且使填料层具有自清洗作用, 为脱硫工艺

达到最佳创造了优越条件。

脱 硫 特 点

1) 整个脱硫过程在密闭容器内进行, 脱硫过程中没有尾气排放, 也无污水排放, 不会造成环境污染。

2) 运用熔硫釜对硫泡沫进行加热处理, 不仅使硫磺得到了回收, 产生了经济效益, 而且避免了环境污染。

3) 独特的自吸式空气喷射器利用天然气自身的压力, 在喷射过程中吸收大量的空气, 提供了充足的氧, 确保了脱硫溶液的还原再生和硫磺的析出。无需另外建设供氧设备。

4) 工艺流程短, 脱硫塔直径小, 投资少, 占地面积小(整个脱硫系统仅占地 $12 \times 6\text{ m}^2$)。天然气脱硫成本低, 耗能小, 既能脱除 H_2S , 又能脱除 50% ~ 60% 的有机硫。

5) 再生时间短、再生完全, 脱硫效率及回收率高, 净化气体彻底。

运 用 实 例

铁浅一井是一口高含硫气井, 该井于 1999 年 9 月开钻, 同年 11 月完钻。完钻后在高回压下测得天然气产量为 $11.72 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$, 现场测得 H_2S 含量为 7.469 g/m^3 。由于该井远离脱硫厂无法将天然气送至脱硫厂脱硫。2001 年四川石油管理局川东钻探公司决定在井场建立单井湿法脱硫装置(由于干法脱硫不能达到脱硫标准, 且成本太高), 将高含硫天然气脱硫达标后就地销售。脱硫装置总投资 96.8 万元, 设计能力为日处理井口含硫天然气 $2 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$, 处理后天然气含硫化氢达到 20 mg/m^3 以下(其中精脱前需达 50 mg/m^3 以下)。

脱硫装置建成后于 2001 年 1 月 14 日投入使用, 经过 3 个月试运行, 脱硫装置共净化天然气 $135.5 \times 10^4\text{ m}^3$, 平均日处理量为 $1.5 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$ 。净化后的天然气含硫化氢为 $2 \sim 10\text{ mg/m}^3$ (不经过干法脱硫), 运行正常。天然气脱硫净化成本见表 1。

由以上计算可知, 天然气净化成本为 0.092 元/m^3 , 该成本远低于干法脱硫, 如达到设计处理量, 成本还可降低。

结 论 与 建 议

1) 单井湿法脱硫技术工艺流程简单, 投资少。不仅能脱除天然气中所含 H_2S , 而且可以脱除天然

表 1 脱硫成本计算数据

序号	项 目	单价 (元)	耗 量			金 额(元)			单位成本 (元/m ³)
			日耗	月耗	年耗	每日	每月	3 个月总额	
1	水(t)	1. 00	1. 00	30	300	1. 00	30	90	0. 000 066
2	电(kWh)	0. 50	1 200	36 000	396 000	600	18 000	54 000	0. 039 8
3	Na ₂ CO ₃ (kg)	1. 40	25	750	8 250	35	1 050	4 150	0. 003 1
4	NaHCO ₃ (kg)	1. 40	20	600	6 600	28	840	2 520	0. 001 8
5	催化剂(kg)	800	0. 15	4. 50	49. 5	120	3 600	10 800	0. 008
6	工资(元)							25 000	0. 018 5
7	折旧费(元)							26 200	0. 019 3
8	维修费(元)							13 100	0. 009 6
9	产量(m ³)							1 355 000	
10	生产天数(d)							90	
11	合计					784	23 520		0. 100 3

气中所含的部分有机硫。

2) 单井湿法脱硫工艺脱除高含硫气井的 H₂S 及其它有机硫在技术上可行,在经济上合理,能将高含硫天然气中的 H₂S 脱至 20 mg/m³ 以下。

3) 单井湿法脱硫技术应进一步研究,寻求一种更好的方法抑制在脱除 H₂S 过程中副反应的发生,降低脱硫成本。

4) 在向脱硫贫液中补充化学药品及催化剂时应兑成溶液加入,不能直接将药品或催化剂加入循环的脱硫贫液中,否则,溶液在循环中会产生沉淀堵塞脱硫塔,导致脱硫溶液翻塔,不能进行正常脱硫。

5) 由于脱硫过程是一个放热反应,在脱硫工艺流程中还应加入降温装置,降低输出天然气的温度和湿度,将水分尽量在集气站内分离干净。铁浅一

井生产半年后发现 2 公里以外的配气站有大量的凝析水产生,致使又在配气站新增一台气水分离器。这是由于铁浅一井输出的净化气温度长期都介于 20 ~ 30 ℃,随着天然气在管线中的流动,温度逐步降低,凝析出大量的雾状水所致。

6) 循环使用的脱硫液进入脱硫塔前应进行严格的过滤,防止单质硫沉淀及其它杂质进入脱硫塔,减少堵塞现象的发生。

7) 为了节约成本,用于将硫泡沫转换成单质硫的电加热熔硫釜,可改烧天然气。

8) 为了保证脱硫装置进行高效脱硫,应尽可能保持天然气压力和产量的稳定。

(收稿日期 2001- 12- 30 编辑 居维清)

也门积极开拓中国与印度天然气市场

目前,也门石油矿产部正在就出口液化天然气与印度和中国公司进行洽谈。也门石油矿产部正竭尽全力想赢得印度和中国市场,同时也在寻求其他买方。

现已有两个合作意向,一是与印度天然气公司的合作,正在进行销售价格和条件的最后谈判;另一个是中国的华南地区项目,目前尚未达成协议。

由于也门没有液化和出口装置,其天然气出口面临许多困难和竞争。国际天然气的供应很充足。但是需求很有限。也门是一个天然气市场的后来者,而来自亚洲内外的强劲对手随时可能攫取印度和中国这两大市场。但也门也有有利的条件:与印度有着悠久的历史关系,距离较近;与中国的政治关系发展良好,从中国的进口持续增长,这些都有利于促使中国同意购买也门液化天然气。

也门已探明天然气储量 3 684 × 10⁸m³,勘探区域仍在不断扩大,其资源和开发利用都有一定潜力。

(陈 敏 摘自《石油参考》)

ministerial scientific and technological progress prizes. Now he is the director of the laboratory in the Department of Storage-Transportation Engineering, the University of Petroleum, Beijing. Add: Fuxue Road, Changping, Beijing (102249), China Tel: (010) 89733181

.....

APPLICATION OF WET PROCESS DESULPHURIZING TECHNOLOGY IN SINGLE WELL NATURAL GAS EXPLOITATION

Zheng Guoshu and Chen Rui (Yit Da Natural Gas Multipurpose Utilization Company of East Sichuan Drilling Company of SPA). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 3, pp. 81 ~ 83, 5/25/2002. (ISSN 1000- 0976; In Chinese)

ABSTRACT: At present, the wet process desulphurizing technology is widely utilized in large-scale desulphurizing plants and not applied in single wells. Many high sulfurous gas wells, however, are far from the desulphurizing plants. In order to make the natural gas resources exploited from these wells be turned into the commercial gas utilized, a great sum of funds are needful for building up gas pipeline for desulphurization to transport the high sulfurous gas to the desulphurizing plants, which limits the exploitation of the high sulfurous natural gas in middle-low production wells. Therefore it is necessary to study the application of the wet process desulphurizing technology to single wells. In the paper, the basic principle and technological processing of single-well wet process desulphurization are expounded and determined; and several key techniques which need to be solved for applying the wet process desulphurizing technology to single wells are pointed out. Through utilizing such a technology in the exploitation of shallow well Tei- 1—a high sulfurous gas well, it is proved that such a gas desulphurizing technology is economic and reasonable with an obvious effect—being able to get qualified natural gas by purifying, thus opening up a vast range of prospects for utilizing the high sulfurous natural gas resources in the remote gas wells with middle-low production rates.

SUBJECT HEADINGS: Gas well, Single well, Gas desulfurization, Application

Zheng Guoshu (*engineer*), born in 1969, graduated from the Southwest Petroleum Institute in 1993 and received his Master's degree in natural gas development engineering from the institute in 2001. Now he is engaged in shallow natural gas exploration and development. Add: Daqing Village, Jiangbei District, Chongqing (400021), China Tel: (023) 67401245

.....

HORIZONTALLY ORIENTING CROSSING

HUANGHE RIVER ENGINEERING OF CHANGNING GAS PIPELINE

Zhang Xingsheng (Changning Natural Gas Ltd. of Ningxia). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 3, pp. 84~ 86, 5/25/2002. (ISSN 1000- 0976; In Chinese)

ABSTRACT: Changning gas pipeline is the first long-distance one in Ningxia. It starts from Shaan-Gan-Ning gas field in the east to Yinchuan of Ningxia in the west and has an overall length of 294 km, pipe diameters of $\phi 426 \text{ mm} \times 6, 7, 7 \text{ mm}$ and designed annual throughput rates of $400 \times 10^6 \sim 600 \times 10^6 \text{ m}^3$ at transfer pressure of 4.5 MPa. Crossing Huanghe River engineering is located at the vicinity of Ren Village, Leitai- 2 Team, Yongning County, the Ningxia Hui Autonomous Region in the middle-upper reaches of the Huanghe River. The formation at the cross section is composed of channel deposits with unconsolidated sands. When water content is large, it is of the property of drift sands. Such engineering is the controlling one of Changning gas pipeline project. It is designed by the Langfang Pipeline Design Institute of PCL, surveyed by the Yisilan Geological Survey Team of Ningxia and constructed by the No. 2 Pipeline Company and the No. 3 Pipeline Company, PCL. The first crossing in the middle-upper reaches of the Huanghe River has been finished in China by use of horizontally orienting crossing technology and it is the longest and deepest crossing engineering in all of the same ones in China, thus providing valuable and successful experience for pipeline's horizontally orienting crossing large-sized rivers.

SUBJECT HEADINGS: Shaan-Gan-Ning, Ningxia, Natural gas pipeline, Horizontal orientation, Crossing, Engineering

Zhang Xingsheng, born in 1972, graduated in oil and gas production engineering from the Xi'an Petroleum Institute. Now he is engaged in the management of natural gas production and transmission as well as pipeline construction. Add: No. 310, North Jinning Street, Yinchuan, Ningxia (750001), China Tel: (0951) 6086864- 8046

.....

DESIGN CALCULATION OF SELF-PRESSURIZED AIR-HEATED EVAPORATOR FOR LNG TRANSPORTATION TANK

Zhang Cunquan and Xu Lie (Shanghai Jiaotong University). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 3, pp. 86~ 88, 5/25/2002. (ISSN 1000- 0976; In Chinese)

ABSTRACT: Because of the limitation of the geographical and customer-used conditions and peak-zone demand, the liquefied natural gas (LNG) transportation tank is of great market potentialities in transporting natural gas, being an important supplementary means for pipeline transmission and distribution. The pressure source is always needed to be provided by a