

# 胺法脱硫装置溶液发泡预防及控制措施

胡天友 熊 钢 何金龙 印 敬 彭修军

中国石油西南油气田公司天然气研究院

胡天友等.胺法脱硫装置溶液发泡预防及控制措施.天然气工业,2009,29(3):101-103.

**摘 要** 在含硫天然气的净化处理中,醇胺法因其具有处理量大的优点而得到广泛应用,但无论使用哪一种醇胺溶液作脱硫溶剂,都存在溶液发泡的可能性。溶液发泡将带来净化气中  $H_2S$  含量超标、环境污染加剧、装置处理能力下降、溶剂损耗急剧增加等问题。为此进行了醇胺法脱硫装置溶液的发泡研究,介绍了溶液发泡的判断及测试方法,分析了溶液发泡的原因、影响因素,并提出了溶液发泡的预防及控制措施。

**关键词** 天然气 净化 醇胺法 脱硫装置 发泡 影响 控制

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2009.03.030

在含硫天然气的净化处理中,醇胺法因其具有处理量大的特点而得到广泛应用,根据不同的原料气组成和净化要求,可以采用不同的醇胺溶液作为脱硫溶剂。生产实践表明:无论使用哪一种醇胺溶液作脱硫溶剂,都存在溶液发泡的可能性。溶液发泡将导致净化气中硫化氢含量超标、环境污染加剧、脱硫装置处理能力下降;溶液发泡还会引起雾沫夹带,大量醇胺溶液随气流被带走,溶剂损耗急剧增加,造成严重经济损失。

## 1 溶液发泡的判断及测试

醇胺溶液净化含硫天然气是一个气液界面间传质并发生反应的过程,在此过程中会产生大量气泡,但正常情况下产生的气泡会迅速破裂,不会影响装置的正常操作。在装置的运转过程中,当塔内产生大量密集、细小且较长时间不破裂的泡沫时,即可认为胺液已经发泡<sup>[1]</sup>。在胺液发泡的情况下,泡沫会被气流带到上一层塔板,导致塔内的持液量增加而引起液面变化,最灵敏的标志就是塔的压降增大、闪蒸气量明显增加。再生塔发泡时,除压差、液位波动外,酸气量也会剧烈波动。

判断溶液是否发泡,除了对脱硫装置的液位、压差、闪蒸气量及酸气量等进行实时的观察外,也可从装置中取一定量的脱硫溶液样品进行测试,其测试方法按石油天然气行业标准 SY/T6538-2002《配

型选择性脱硫溶剂》中的发泡测试标准进行<sup>[2]</sup>。在该标准中,表示溶液发泡性能主要有两个参数:泡沫高度和停气后泡沫完全消失所需的时间。其技术指标是:泡沫高度小于 50 mm,消泡时间小于 10 s。

## 2 影响醇胺脱硫溶液泡沫稳定性的因素

影响醇胺脱硫溶液泡沫稳定性的因素如下<sup>[3]</sup>:

### 2.1 表面张力

根据 Laplace(拉普拉斯)公式,气泡液面内外压差为:

$$\Delta p = p_{\text{外}} - p_{\text{内}} = -2\delta/R$$

式中: $\delta$ 为表面张力; $R$ 为气泡半径。

$\Delta p$  愈大,气泡越容易破裂。从式中可看出液膜内外压差与表面张力成正比,降低表面张力实际降低了  $\Delta p$  值,减少了表面自由焓,对泡沫的形成和稳定有利。

### 2.2 表面黏度

液膜强度是衡量气泡稳定与否的一个重要指标,它主要取决于表面吸附膜的坚固性。表面黏度对液膜强度有重要影响:表面黏度越大,表面吸附分子间作用力越大,液膜强度越高,气泡寿命越长。表面黏度对气泡稳定在两方面起作用:一是增加液膜强度;二是由于表面黏度大,液体不易流动,降低了液膜排液速度,延缓了液膜破坏,增加了泡沫的稳定

**作者简介:**胡天友,1962年生,工程师;主要从事天然气净化工艺技术的研究。地址:(610213)四川省成都市双流县华阳镇天研路1号。电话:(028)8560534。E-mail:huty@petrochina.com.cn

性。较大的气泡虽然其内外压差比小气泡小,但其液膜强度不如小气泡,所以小气泡比大气泡稳定。

### 2.3 表面膜弹性及表面电荷

表面膜弹性即液膜对抗机械扰动并恢复原状的能力。表面膜弹性越好,泡沫越稳定。气泡表面电荷对气泡稳定性有影响;气泡表面带有相同电荷时,离子间的静电斥力能阻止液膜变薄、破裂,使泡沫的稳定性增加。

## 3 导致醇胺溶液发泡的物质

### 3.1 表面活性剂

原料气从井场带入醇胺脱硫溶液中的缓蚀剂、泡排剂、润滑油脂、气田污水等表面活性物质容易引起溶液发泡。这主要是因为当有表面活性剂存在时,表面活性剂分子在液膜表面有序排列,其指向液相的亲水基团对液膜中液体有引力,使其黏度增大,阻止了液膜上液体的流失;而指向气相的亲油基团的分子之间吸引力能增大吸附膜强度,防止液体蒸发,阻止气体通过液膜扩散,从而使泡沫相对稳定、不易破裂。图1显示了气井缓蚀剂对MDEA溶液发泡性能的影响<sup>[4]</sup>。从该图可以看出:气井缓蚀剂加入到脱硫溶液后会使溶液的泡沫高度和消泡时间成倍增加,从而引起溶液严重发泡。

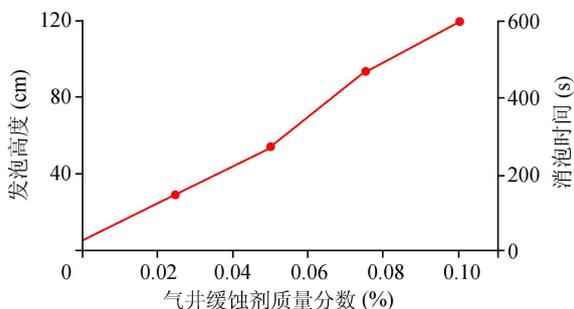


图1 气井缓蚀剂对MDEA溶液发泡性能的影响图

### 3.2 固体颗粒

在醇胺脱硫溶液中,固体颗粒主要有硫化铁和活性炭。硫化铁是原料气中的 $H_2S$ 与铁或氧化铁的反应产物。以这种方式产生的硫化铁是极细微的,可无限期悬浮在溶液里做布朗运动。溶液中的活性炭主要来自活性炭过滤器。脱硫溶液中的硫化铁和活性炭颗粒随着其浓度的增加,可在溶液表面上浓缩,在泡沫膜周围形成似聚合物网络<sup>[5]</sup>,增加表面黏度,抑制气泡壁上液体的流动,从而增加了泡沫的稳定性。细小的固体颗粒还会阻碍小气泡结合成大群体,也使得泡沫的稳定性提高,从而引起溶液发

泡。生产过程中还发现:硫化铁等固体颗粒能和溶液中的重烃类物质形成黑色淤积物堵塞塔盘,由于塔盘中的一些浮阀被堵塞,使得塔内气速提高,也会导致溶液发泡。

### 3.3 重烃类物质

从井口来的天然气中通常或多或少都含有一些重烃类物质,在进入吸收塔前需先经气液分离器分离。若分离不完全,重烃类物质(特别是比丁烷更重的烃类)由于其沸点较高,即使通过闪蒸也不能将其完全除去,这些烃类浮在胺液表面,明显改变其表面张力而最终导致胺液发泡。气流中带入的液烃或冷凝的烃类,它们在再生塔内的蒸发是造成再生塔发泡、冲塔的主要因素。

### 3.4 胺降解产物和热稳定性盐

在含硫天然气净化过程中,醇胺在二氧化碳、氧、某些有机化合物(如原料气中的有机酸)及高温等因素的作用下,会生成一些失去活性、且不能再生的降解产物及热稳定性盐。脱硫系统常见的热稳定性盐有甲酸盐、乙酸盐、草酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸盐等。由于这些降解产物及热稳定性盐不能再生,会随着装置操作时间的增加而积累,过量的降解产物及热稳定性盐会降低有效胺浓度,改变溶液pH值、黏度、表面张力等性质,从而引起胺液发泡。

### 3.5 操作参数调整过快、过大

当脱硫装置操作参数调整过快、过大(气体处理量和溶液循环量增加过快、操作压力波动较大或重沸器供热量过大)时,会造成气液接触速度太快,胺液搅动过分剧烈,也会导致脱硫溶液在吸收塔或再生塔中发泡。

## 4 醇胺脱硫溶液发泡的预防措施

### 4.1 对原料气进行有效的分离

如前所述,原料气中可能带有含油污水、酸化液、钻井液、缓蚀剂等容易引起发泡的物质,在原料气进吸收塔前必须经过处理量足够大的气液分离器进行分离。由于原料气中还含有硫化铁等细小的固体颗粒,因此在进行气液分离后,还需采用原料气过滤器进行过滤分离。据了解,重庆天然气净化总厂忠县分厂原料气采用美国PALL公司生产的高效过滤器,可以除去 $0.3\ \mu m$ 的机械杂质,过滤效率可以达到98%,对减少溶液中的硫化铁等固体杂质含量起到了重要作用,降低了溶液的发泡趋势。

## 4.2 加强溶液过滤,使溶液保持清洁

由于醇胺溶液发泡与进入溶液中的杂质、溶液中的热稳定性盐和降解产物等因素密切相关,因此加强溶液的过滤分离,使溶液保持清洁,对于防止溶液发泡是十分重要的。

为了使脱硫溶液保持清洁,可在加强原料气过滤分离的同时,对溶液进行机械过滤和活性炭过滤。机械过滤器主要用于除去溶液中粒度为  $5\ \mu\text{m}$  以上的机械杂质,过滤量一般为溶液流量的 25% ~ 100%,视溶液的污染情况而定。对于新开工的脱硫装置,溶液中悬浮颗粒和 FeS 含量较高,应特别加强溶液的过滤,溶液过滤量应大些,以减少 FeS 等固体颗粒造成的发泡。活性炭过滤器的过滤量一般为溶液流量的 10% ~ 100%,它能通过吸附作用有效除去溶液中的烃类凝液和降解产物,对防止溶液发泡有重要作用。但极细的活性炭颗粒也可能被带入醇胺溶液中,因而一般将机械过滤器和活性炭过滤器结合使用。

虽然机械过滤可以除去溶液中悬浮的固体颗粒,活性炭过滤可以部分除去溶液中的烃类凝液和降解产物,但这些过滤还不能除去溶液中的热稳定性盐,因此还应在脱硫系统中设置热稳定性盐脱除装置。重庆天然气净化总厂从美国 MPR 公司引进了一套胺液净化装置,对其垫江分厂、渠县分厂以及引进分厂的脱硫溶液进行了净化处理,取得了较好的效果,处理后的胺液中热稳定性盐的体积分数降到 0.4% 以下,减少了溶液发泡损耗。美国的 Pasadena 炼厂采用 Eco-Tec 公司的 Amipur 系统对醇胺溶液中的热稳定性盐进行在线脱除,脱除后溶液中的热稳定性盐的体积分数由 3.5% 下降至 0.4%。实验室发泡试验结果表明,脱除热稳定性盐后该溶液的发泡倾向明显降低,脱除前溶液的发泡高度为 450 mm,脱除后降为 50 mm,消泡时间则从脱除前的 23 s,降为脱除后的 4 s<sup>[6]</sup>。

## 4.3 去除溶液中的重烃

进入溶液中的重烃类物质,除了通过闪蒸和活性炭过滤器部分脱除外,其余主要是通过再生塔除去。可加强再生塔顶酸气分离罐中凝析油的分离和排放,以免重烃在脱硫溶液中过多积累而引起溶液发泡。同时为了减少重烃在溶液中冷凝,贫液温度应高于原料气温度  $4\sim 7\ ^\circ\text{C}$ 。

## 5 溶液发泡时的控制措施

### 5.1 适当降低处理量或蒸汽用量

在实际操作中,装置处理量一般不宜超过最大设计值,并应尽量维持系统的稳定,增加或降低气量和溶液循环量时应循序渐进,不可大起大落。当吸收塔出现溶液发泡时,可适当降低装置的处理量,以降低塔内气速,避免系统内流体的湍动,减轻溶液发泡的程度;再生塔发泡时,可适当减少再生蒸汽用量,降低塔内的气液负荷,从而降低溶液发泡的趋势。

### 5.2 加入适量的消泡剂

除了采取上述措施外,向发泡的胺溶液中添加少量消泡剂也是解决脱硫溶液发泡的有效措施。在胺液轻微发泡的情况下,溶液中消泡剂的含量一般维持在 20 mg/L 左右即可;如果溶液出现了较严重的发泡,则应适当增加消泡剂的加量,使溶液中消泡剂的含量维持在 40~60 mg/L。

## 6 结束语

醇胺溶液发泡主要与进入溶液的杂质有很大关系(如随原料气带入的表面活性剂、冷凝的重烃、细小的悬浮颗粒、胺降解产物以及热稳定性盐等)。在实际操作中,只要加强生产管理、保持溶液清洁,就能较好地降低溶液发泡的趋势,保证装置长周期安全平稳运行。

### 参 考 文 献

- [1] 王开岳.天然气净化工艺——脱硫脱碳、脱水、硫磺回收及尾气处理[M].北京:石油工业出版社,2005.
- [2] 中国石油和化学工业协会.SY/T6538-2002 配方型选择性脱硫溶剂[S].北京:石油工业出版社,2002.
- [3] 常宏岗.气体脱硫装置胺溶液发泡原因[J].石油与天然气化工,1995,24(1):60-63.
- [4] 吴金桥,吴新民,张宁生,等.长庆气田第二净化厂 MDEA 脱硫溶液发泡原因(II)[J].天然气工业,2005,25(4):171-174.
- [5] PAULEY, HASHEMI C R, et al. Ways to control amine unit foaming offered [J]. Oil and Gas Journal, 1989, 87(50):67-75.
- [6] 陈赓良,常宏岗.配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展动向[M].北京:石油工业出版社,2004.

(收稿日期 2008-12-10 编辑 何 明)