

三甘醇失效原因分析及回收研究

郭 彬 何战友 刘学蕊 景阿宁 王丽莉
(长庆油田公司第一采气厂)

郭彬等.三甘醇失效原因分析及回收研究.天然气工业,2006,26(9):152-153.

摘 要 三甘醇作为天然气脱水剂,长期使用后会出现污染变质现象,影响脱水效果和装置平稳运行。为此,通过多种试验方法和手段,详细分析研究了三甘醇溶液的失效原因,并通过室内试验确定了三甘醇溶液的废弃标准。根据模拟试验,确定了有效的三甘醇回收方法。现场大批量回收生产的三甘醇产品质量合格,满足现场生产的要求,脱水后天然气的水露点能达到相关标准。

主题词 天然气 脱水剂 三甘醇 失效 分析 废弃 标准 回收 应用

长庆油田靖边气田采用三甘醇(TEG)作为天然气净化处理脱水剂。由于三甘醇系循环使用,多种原因均会造成三甘醇严重污染变质,导致发泡,影响脱水工艺的平稳运行。目前现场仅凭经验,根据三甘醇溶液的颜色和脱水不达标时进行溶液更换,缺乏科学依据,不仅造成了三甘醇的浪费,而且也无法保证脱水效果。

一、失效三甘醇溶液成分

对从不同站上取回的 7 种废三甘醇与新三甘醇溶液的进行物化性能指标及现场应用情况对比分析(见表 1),结果发现废三甘醇的物化性质明显发生变化,色度加深呈黑褐色;具有硫化氢与芳香味混杂的难闻气味,含有粒径大小不同、形状各异的悬浮物及

不溶的机械杂质等密度增大、黏度降低、pH 值降低、水分偏高。在脱水系统中运行时,发泡严重,冲塔现象频繁,且脱水后天然气露点值达不到外输的要求。

1.废三甘醇溶液中的无机离子

从集气站采集 7 种不同的废三甘醇溶液,对其无机离子进行分析,结果发现无机离子各不相同。其中钙离子浓度为 0~500 mg/L;镁离子浓度为 0~60 mg/L;氯离子浓度为 0~2800 mg/L。这些离子的不断积累,最终可能导致三甘醇变质,使三甘醇处理后的天然气露点不达标。

2.废三甘醇溶液中有机杂质

利用减压蒸馏方法、色谱分析方法及色质联用仪相结合的分析方法,对 7 种不同的废三甘醇溶液进行色谱质谱分析,分析出其中的有机杂质主要为乙二醇、二甘醇、三甘醇同系物及 N,N-二甲基十二胺。同时分析中发现 7 个不同的三甘醇溶液都存在不同程度的降解,且随着这些降解产物浓度的增加,最终将导致三甘醇溶液色度加深,也导致溶液中三甘醇浓度的降低,直接影响到脱水效果。

二、失效原因

通过对三甘醇溶液脱水工艺研究和变质溶液的分析,归纳总结出引起三甘醇溶液变质的原因可能如下:①进入脱水系统的天然气预处理深度不够,天然气携带液(水、凝析油、天然气井下作业及开发生产中所用化学助剂),机械杂质(天然气的腐蚀产物、砂子)混入三甘醇溶液中;②含硫天然气中硫化氢溶

表 1 废三甘醇和新鲜三甘醇的对比表

	项 目	废三甘醇	新鲜三甘醇
物化性质	组 成	H ₂ O、DEG、TEG	H ₂ O、TEG
	pH 值	5.0	6.66
	外观	黑色并有杂物	无色、透明
性能指标	20 ℃的密度(g/cm ³)	1.128	1.1248
	水分	1.9293	0.4229
	色度,钴—铂色号	黑色或棕黑色, >500	2.0
	悬浮物	有明显悬浮颗粒	0.0
	总甘醇质量	98.03	99.58
现场应用情况		发泡严重, 脱水气露点高	正常

本文作者还有:长庆油田公司第一采气厂的刘昌林。
作者简介:郭彬,女,1975 年生,工程师;主要从事天然气生产中各项分析检测及相关研究工作。地址:(718500)陕西靖边长庆基地采气一厂地质研究所。电话:(029)86505270,13891213703。E-mail:tianweibin@163.com

解于三甘醇溶液中,降低了三甘醇的 pH 值,且与三甘醇发生化学反应,生成无机酸脂;③天然气中携带的高矿化度含盐水进入三甘醇,其中的无机盐分(CaCl_2 、 NaCl 、 MgCl_2 等)易与三甘醇发生反应生产结晶醇(结晶络合物);④三甘醇溶液再生时,由于重沸器温度操作不当,三甘醇发生分解反应生成乙二醇等,或发生脱水缩合反应生成高聚物等;⑤新鲜三甘醇保管工作不善,使其意外混入其它杂质或者暴氧储存,导致三甘醇的氧化而产生有机酸等。

三、废弃标准的建立

模拟现场三甘醇溶液的脱水工艺过程组装了实验装置,用以评价三甘醇溶液中的不同杂质含量对天然气脱水效果的影响。在一定流速下,向含有不同杂质种类和含量的三甘醇溶液中通入一定量天然气,脱水后的天然气再通过一定量的浓硫酸,使天然气中剩余的水分被浓硫酸所吸收。通过对比吸收前后浓硫酸增加的重量,来确定不同杂质和含量对三甘醇溶液脱水效果的影响。

1. 含水量的影响

配制不同含水量的三甘醇溶液,按照以上方法进行脱水效果测定,结果看出:当贫液中的含水量大于 2.57% 时,处理后的天然气不达标[商用天然气的质量标准为 $0.112 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})/\text{m}^3$]。因此,贫液中的含水量应控制在 2.57% 以下。

2. 有机杂质的影响

同理,进行的有机杂质对脱水效果的影响试验得出:当贫液中有机杂质加量大于 4 mL 时,处理后的天然气不达标。因此,贫液中的有机杂质应控制在 4 mL 以下。

3. 含盐量的影响

不同含盐量对溶液的脱水效果影响表现为:随着溶液中含盐量增加,盐逐渐结晶析出,处理后的天然气也不达标。因此,应严格控制溶液中的含盐量并防止盐的析出,导致堵塞管道。通过以上分析研究,初步确定的三甘醇溶液的废弃标准(表2),但其

最终废弃标准还需要进一步通过试验并结合现场实际情况来确定。

四、回收方法及效益

1. 废弃三甘醇回收方法

造成三甘醇污染的主要物质为凝析油类、盐类、部分分解产物及其它固体杂质,且这些杂质沸点都高于三甘醇。因此,可据污染三甘醇溶液各成分的沸点不同,采用蒸馏的方法将各组分分离。同时由于三甘醇的沸点比其理论分解温度高,如采用直接蒸馏的方法,会使三甘醇在沸点之前就全部分解。因此可采用减压蒸馏的方法,降低三甘醇的沸点,在低于三甘醇的分解温度时将其蒸馏。通过大量室内试验得出采用减压蒸馏的方法,能够将废三甘醇液完全回收,有效的解决了三甘醇的沸点比其理论分解温度高的矛盾;且回收三甘醇所得产品与新鲜工业三甘醇指标基本相近。确定的废三甘醇溶液有效回收利用的条件为:真空压力: $-360 \text{ mmHg}(-0.048 \text{ MPa})$;废品产出温度范围: $60 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$;三甘醇成品产出温度范围: $185 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

对不同时期现场回收的三甘醇进行质量抽检,结果得出:回收三甘醇的质量技术指标完全符合工业三甘醇的质量标准,而且在用于北 2 站脱水橇满负荷的工作条件下进行天然气脱水效果评价时,露点合格。

2. 经济效益评价

按照装置每天回收 400 kg 纯三甘醇的日处理量,并按当前的三甘醇市场价对其经济效益进行评价,除去设备的加工及安装费用、每日的电费及天然气费用,每天的纯收入在 3000 元左右,一年即可收回成本的 76%,经济效益可观。

五、结 论

(1)初步确定的三甘醇溶液的废弃标准为:氯化物含量大于 1000 mg/L ,烃类大于 0.3%,铁离子含量大于 15 mg/L 。由于受研究时间的限制,该标准应继续进行现场试验并逐步完善。

(2)实验室内采用减压蒸馏的方法,有效地回收了废三甘醇,所回收的三甘醇各项性能指标均符合工业三甘醇的指标,满足现场使用要求。既取得了较高的经济效益,又节约了废品处理的费用,并有效地避免了对环境污染,具有良好的社会效益。

(修改回稿日期 2006-08-24 编辑 居维清)

表 2 三甘醇溶液的废弃标准表

参 数	贫三甘醇
氯化物(mg/L)	>1000
烃类(%,重量分数)	>0.3
铁离子(mg/L)	>15
水(%,重量分数)	>2.5
固体悬浮物(mg/L)	>200