

高含硫天然气硫磺回收及尾气处理工艺技术

吕岳琴 丁湘 王以朗

(中国石油西南油气田分公司川东北项目部)

吕岳琴等. 高含硫天然气硫磺回收及尾气处理工艺技术. 天然气工业, 2003; 23(3): 95~ 97

摘 要 为配合天然气“东输”工程的实施,重庆市川东 北地区 将开发高 含硫天然气气田,并配套建设大型 天然气净化厂。川东 北地区拟建 2 套 $300 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 天然气净化装置,其原料气 H_2S 和 CO_2 含量高达 10% 和 6%,产 硫量达到 800 t/d,当数国内之 最,按我国现行 环保法规要求,硫回收率至少要达到 99.7% 以上,尾气排放才能达 标。这对硫磺回收和尾气处理装置的优化设计提出了 苛刻的要求。文章介绍了 国外大型硫磺回收及尾气处理技 术的 最新发展动态,并结合国外公司技术 交流情况,针对预可研推荐的总工艺流程,从现场 操作管理的角度提出了 采用两级 Claus 转化、溶液串级再生和高效富氧工 艺技术等初步建议,力争实现净化厂工艺简洁先 进、技术成熟可 靠、操作安全平稳、投资经济合理的 目的。

主题词 含硫气体 硫磺回收 克劳斯法 斯科特法 尾气处理 工艺技术

硫磺回收及尾气处理技术现状与进展

Claus 制硫技术经过 100 余年的发展,已成为当 今世界上最成熟的含硫(H_2S)酸气处理工艺^[1]。由 于受到化学反应平衡的限制,三级 Claus 硫收率最高 只有 97%。为此,近几十年来国内外开展了广泛的 研究,开发了若干尾气处理工艺,以进一步提高硫收 率。

随着科学技术的进步,工艺设计、机械制造和自 动化控制水平不断提高,目前硫磺回收及尾气处理 装置已向大型化、自动化、集成化方向发展,如加拿 大等国家许多装置单套能力均达 1 000 t/d 以上^[1]。 这一趋势从总体上有利于节约投资、降低消耗,有助 于减少工厂故障率,提高装置的整体运行性能和安全 可靠性。

现将 90 年代以来发展较快的几项硫磺回收及 尾气处理工艺分别作一评述。

1. 富氧 Claus 技术

富氧 Claus 技术最初用于改造硫回收装置以扩 大产能。例如改用 50% 的富氧空气,每耗用 $1 \text{ m}^3 \text{O}_2$ 只带入 $1 \text{ m}^3 \text{N}_2$,可显著减少过程气量,减少惰性气 体的反复加热冷却,节约能耗。此外,还可提高 Claus 总硫收率 0.5%~ 1.0%,减少 S 夹带损失,减少占地 等。因此自 1985 年美国推出首套富氧 Claus 工艺以

来,富氧技术得到了工业界的普遍重视和欢迎,不仅 用于旧装置的扩能改造,而且还用于新建装置,以降 低硫回收和尾气处理的投资和运行成本^[2~4]。

目前已有数家公司推出了 COPE、SURE、Oxy- claus 等富氧工艺并建成近百套装置。富氧 Claus 技 术已成为 90 年代四大发展最快的硫回收技术之一 (另 3 种为 Scot、MCR C、Superclaus,四川气田均已 先后引进)^[1,5,6]。

2. 尾气处理技术及串级 Scot 工艺

在硫磺回收大型化及环保法规日益严格的双重 要求下,尾气处理技术有了长足的发展,并已开发出 还原吸收、亚露点、直接氧化和氧化吸收等四大类 几十种工艺。其中以 Scot 工艺为代表的还原吸收类 尾气处理技术,硫收率高达 99.7% 以上,工艺成熟可 靠,建成装置数最多。在此基础上,又出现了 Par- sons 公司的 BSR/MDEA, Stork 公司的超级、低硫、 串级 Scot, NiGi 公司的 HCR, KTI 公司的 RAR 等 等,从溶剂配方、溶液再生方式或参数设定调整等 方面作了很多改进。其中值得一提的是串级或集成 尾气工艺和 HCR 工艺。前者将来自尾气吸收塔的低 负荷富液引入原料气吸收塔再次吸收至额定负荷 后,再利用该单元再生系统进行胺液再生,省去标准 尾气装置必备的全套再生系统和设备。HCR 工艺 流程与 Scot 相同,但打破了 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2$ 的常规,比 值调整为 4~ 100,既提高了对酸气进料的适应性,又

作者简介:吕岳琴,1962 年生,高级工程师;1983 年浙江大学化工自动化专业毕业后,在四川石油管理局川西南矿区从事 天然气净化和化工生产技术管理工作,后分别于 1995 年、1998 年获四川(联合)大学化工硕士、博士学位,现在川东北项目 任副总工程师。地址:(400021)重庆市江北区大庆村川东北项目部。电话:(023) 67313779。E-mail: luyq008@163.com

确保了加氢还原效果,降低 SO_2 穿透可能性。这对下一步净化厂的设计和运行很有借鉴意义。

3. 组合工艺

近年来国外净化厂常采用一套硫磺回收或尾气处理装置对应多套脱硫或硫磺回收装置的例子。如一套富氧 Claus 对应 5 套脱硫装置;一套 Scot 对应 2 套硫磺回收装置;一套尾气燃烧炉对应 2 套富氧 Claus+ Scot。总之,技术的成熟与可靠性的提高,有力地推动了“优化组合”的实现。

4. 国内硫磺回收及尾气处理现状

我国硫磺回收及尾气处理装置在引进技术基础上自行设计建设了许多装置,但在设计、制造和操作管理水平等方面尚存在一定差距。目前 60 余套硫磺回收装置中, Claus 单元硫收率普遍偏低,只有少数引进装置达到 95%。

80 年代以来国内中坝净化厂、胜利、茂名炼油厂等相继自行设计建设了数套 Scot 尾气处理装置,但仍存在故障率高、开工率低、实际平均硫收率低等问题^[1]。中石化自 90 年代开始专门成立了“硫回收技术协作组”,开展硫回收和尾气处理装置国产化、大型化攻关。

硫磺回收及尾气处理装置建议方案

1. 预可研推荐方案

本工艺选用 50% MDEA 脱硫, TEG 脱水, 三级 Claus 硫磺回收, 常规 Scot 尾气处理, 硫收率 99.7%, SO_2 排放达标; 由于国内无 800 t/d 大型硫回收装置设计经验, 且单套设置时, 非标设备直径超过 3.6 m, 制造与运输存在困难, 故此, 设置为 $2 \times 300 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。这样, 正常生产期间, 如果其中一套出故障停车, 另一套可维持继续生产。其不足之处是增加投资、能耗、占地, 及操作维护工作量。换言之, 装置设备的增多及自控连锁系统的复杂化, 加大了工厂的安全风险。此外, 同样存在因公用设施故障引起的全厂停产问题。

综上所述, 在满足使用功能的前提下, 结合高含硫、大处理量及高压操作的实际, 工厂应考虑采用先进可靠的新技术, 优化工艺, 合理布局, 尽可能减少设备数量, 提高生产装置的安全可靠性和总体运行效率。

2. 建议方案要点及讨论

脱硫装置因为吸收和再生系统负荷过大, 从技术上尚不能实现单套设置而设备直径不超过 3.6 m。在此, 笔者仅针对硫磺回收及尾气装置进行讨论。

(1) 采用 II 级 Claus 转化工艺

该净化厂回收装置入口酸气 H_2S 含量为 60%

~ 70%。根据计算, 采用 II ~ III 级 Claus 工艺, 硫收率只能达到 94.3% ~ 95.6%, 必须后续 Scot 等尾气处理工艺才能实现硫收率大于等于 99.7%; 如此, 设置第三级反应器, 意义不大。近年新建装置多采用两级催化转化^[1]。笔者建议采用两级转化, 回收装置可减少 8 台设备, 投资降低 15% ~ 20%, 运行费用及 Δp 均可降低。

采用二级 Claus 后, Scot 尾气 H_2S 负荷增加 30%, 但绝对值很小, 所以过程气量变化不大。在同样的循环量下, 溶液酸气负荷仍远低于 0.5 mol/molMDEA 的额定负荷值, 因此对尾气装置设备尺寸和投资没有影响。

(2) 串级 Scot 方案

鉴于 Scot 技术的成熟可靠, 结合净化厂天然气脱硫系统与 Scot 共用 MDEA 的特点, 建议尾气装置选用串级组合工艺。如此省却了 Scot 再生系统, 减少设备 24 台套, 较常规 Scot 投资与蒸汽消耗可降低 25% 左右。其缺点是再生塔溶液处理量增加 15%, 塔径将从 3.6 m 增加到 3.9 m; 再者, 整个装置的灵活性有所降低。不过, 目前国内外均有新型高效塔器设备可供选用, 且据最近外方技术交流, 采用串级 Scot 工艺后再生塔直径只有 3.5 m, 能够满足设备运输和气量调峰的要求。

(3) 尾气处理装置二合一方案

两套回收装置采用二级 Claus 反应器后, 其出口气体硫负荷仅为 $2 \times 20 \text{ t/d}$; 再则, Scot 工艺经过 30 年的发展, 技术成熟可靠, 装置无故障运行时间相对较长, 检修时间短。建议结合本净化厂情况进行核实, 只要确认再生塔径不超 3.6 m, 则尾气装置、酸水汽提装置和灼烧系统完全可合二为一, 共用一套系统。如此将减少设备 30~40 余台套, 可显著降低投资和能耗。据与四家外商初步技术交流来看, 三家都推荐设置一套尾气装置。

(4) 富氧 Claus 方案^[3, 5]

1) 回收装置采用 100% 富氧空气, 总过程气量减少一半, 可用一套硫磺回收装置处理 800 t/d 硫磺。设备可减少 70 台套, 扣除富氧投资和制氧成本因素后, 仍然有明显的节资降耗效果。这也是国外近年来广泛应用富氧 Claus 技术的主要原因。缺点是不能分套检修。

2) 硫磺回收装置采用两套并列, 但应用 100% 富氧空气, 设备直径将从 3.6 m 缩小至 2.5 m, 可节资降耗 10% 左右。

3) 硫磺回收装置采用可研方案。今后需扩建 $200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 产能时, 可将两套硫回收装置改造为富氧(35%) Claus, 使产能提高 33%, 只需新建脱硫

高含硫气藏水合物形成机理的实验研究

王 丽 周克明 张地洪 向新华 术 梯 刘 彤 鄢友军
(西南油气田分公司勘探开发研究院)

王丽等. 高含硫气藏水合物形成机理的实验研究. 天然气工业, 2003; 23(3): 97~ 100

摘 要 近年来随着川东北罗家寨、铁山坡等高含硫气藏的相继勘探成功, 这些气藏将成为川渝地区重要的接替区块。对高含硫气藏水合物机理进行了实验研究, 并对实验原理、实验方法、实验现象等进行了详细论述。首次得出了高含硫气藏水合物在实验条件下是按照天然气的比例以混合物整体形式同时与水分子结合形成的, 而不是按优先选择原则逐个顺序形成的结论。

主题词 含硫气体 天然气 水合物 硫化氢 形成机理 生成条件

近年来, 随着高含硫气藏的不断勘探和开发, 特别是目前川东北地区渡口河、罗家寨、铁山坡气田飞仙关组气藏的相继勘探成功, 对此类气藏的相态特征以及水合物形成的研究日益受到广大科研工作者

的关注和重视。由于国内在这方面的研究没有较为完善的理论, 所以, 开展对罗家寨、铁山坡等高含硫气藏的水合物形成的研究, 一方面可以更深入地完善和丰富此领域的理论, 另一方面也可作为开发方案

脱水和制 O₂ 装置即可, 而不必再配套建设硫磺回收、尾气处理装置, 节资节能效果显而易见。同样地, 在处理量为 600 × 10⁴ m³/d 不变的情况下, 如果气田原料气 H₂S 浓度提高到 12% ~ 15%, 硫回收与尾气装置采用 30% ~ 45% 富氧空气就可满足要求, 大大提高了装置的操作弹性和经济性。

几点建议

笔者提出二级 Claus、串级 Scot 及富氧 Claus 等设想, 旨在通过优选方案, 力求工艺简炼, 技术先进成熟, 运行安全可靠, 降低工程投资和操作成本, 提高工程建设项目整体经济效益。

(1) 对于高含硫天然气净化厂, 从安全生产角度而言, 装置和设备数量宜少而精。如果委托外方做基础设计, 设计优化后成套引进关键主体装置和设备, 则既可保证总体投资不至太高, 又能提高装置性能和安全可靠性, 减少非计划停车及检修时间^[2], 最终确保工厂有较高的开工率。

(2) 鉴于工艺路线的复杂性, 实施建设时宜在控制好节奏的前提下按两步法对外招标: 即先进行工艺技术方案招标, 博采众长, 确保方案质量; 待评标优选出方案后, 再进行商务招标, 选择业界内实力雄

厚、富有经验、业绩良好、报价合理的工程公司提供工程设计和成套供货服务。

(3) 根据川东北气区的开发建设总体规划, 宜先引进成套硫磺回收、尾气处理装置, 确保首套高含硫天然气净化装置安全、可靠、平稳运行, 以保证东输工程的如期顺利实施, 同时也为将来实现国产化积累经验。

(4) 鉴于其他净化厂的经验, 在下一步工作中尚须仔细考虑有关工厂污水处理回用与达标排放、硫磺成型方式与输运、工厂高低压蒸汽平衡控制、原料气与胺液的过滤分离等技术经济问题。

参 考 资 料

- 1 唐昭峥等. 国外硫磺回收和尾气处理技术进展综述. 齐鲁石化, 1999
- 2 Hydro Proc, April 1996; Hydro Proc, 1998; Chem Eng, Feb, 1995
- 3 Rameshni M. 5th Parsons Annual Sulphur Conference, Italy, Oct, 1999
- 4 Falconieri A. Sulphur 2001, Morocco, Oct, 2001
- 5 Sulphur, No. 247, 1995
- 6 Sulphur, No. 235, 1994

(收稿时间 2002- 05- 31 编辑 居维清)

作者简介: 王丽, 女, 1973 年生, 硕士, 工程师, 1997 年毕业于西南石油学院油气田开发专业, 现从事地层流体相态和天然气水合物方面的研究工作。地址: (610051) 成都市府青路一段 1 号。电话: (028) 6015598。

2003. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: A multiparameter model of calculating the filtration rate of fracturing fluid in dual porosity media is set up in the paper. Not only the influence of various experimental parameters (filter cake experimental pressure difference, fracturing fluid viscosity in experiment, the filtrate coefficient of the filter cake before stabilization and that after stabilization, etc.) on filter loss but also the influence of the three zones (filter cake zone, invasion zone and reservoir zone) of fracturing fluid filtration in real formation on filtration rates were considered in the model and the equation of expressing the filtration rate of fracturing fluid at reservoir zone under the control of dual porosity media percolation mechanism was derived by the authors. The changes in the pressures and filtration rates of the fracturing fluid at the three filtrating zones with times were clearly found through solving the simultaneous equation group of expressing the filtration rates at the three zones. The pressure changes and filtration rate changes at various filtrating zones in dual porosity media reservoirs and homogeneous reservoirs were contrasted and analyzed, which provides a theoretical basis for calculating the filtration rates in naturally fractured reservoirs.

SUBJECT HEADINGS: Low permeability pool, Fractured reservoir, Fracturing fluid, Multiple media, Filtration control, Mathematical model

Fu Yongqiang born in 1975, is a postgraduate studying for his doctorate. Add: Xindu, Chengdu, Sichuan (610500), China Tel: (028) 83030433

THE PREDICTION METHOD FOR WAX PRECIPITATION*

Mei Haiyan, Zhang Maolin, Li Shilun, Sun Liangtian, Sunlei, and Guoping (Southwest Petroleum Institute). *NATURAL GAS IND.* v. 23, no. 3, pp. 92~94, 5/25/2003. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: Wax and asphalt solid precipitation in oil and gas recovering process is a problem considering very much at home and abroad in the petroleum industry. The organic solid precipitation happening in the recovering process along with the changes of thermodynamic conditions, such as temperature, pressure and composition, influences the oil and gas production severely. Especially in the process of gas injection for enhancing oil recovery, the wax and asphalt solid precipitation resulting from molecular transferring among phases may change permeability and wettability in the porous media and influence the improvement of recovering rate and the effect of gas injection. The article uses the state equation to describe the phase behavior of both gas and liquid phases, and the solution theory to correct the non-ideality of the solid phase. Then a thermodynamic model of gas-liquid-solid three phases is developed combining the gas-liquid balance model basing on the state equation and the liquid-solid balance model basing on the solution theory. The gas-liquid-solid three phases balance model is used to study the wax solid precipitation for an oil and gas system. The calculation results demonstrate that the state conversion of gas-liquid-solid

three phases happens as temperature and pressure changes. Pressure affects both the wax precipitation temperature and the amount of wax precipitation. The influence of pressure on wax precipitation temperature is much higher when the pressure is lower than the saturation pressure.

SUBJECT HEADINGS: Paraffin wax, Formation temperature, Miscible phase, Phase equilibrium, State equation, Saturation pressure

Mei Haiyan (female, Doctor), born in 1965. Tel: (0990) 6238410 E-mail: nczmhmhy@ne-public.sc.cninfo.net

TECHNIQUES OF SULFUR RECOVERY AND TAIL GAS PROCESS FOR GAS WITH HIGH SULFUR CONTENT*

Lu Yueqin, Ding Xiang and Wang Yilang (Northeast Sichuan Project Department of Petro-China Southwest Oil & Gas Field Branch, PCL). *NATURAL GAS IND.* v. 23, no. 3, pp. 95~97, 5/25/2003. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: Gas fields with high sulfur content will be developed, and big gas treatment plants will be set up in Northeast Sichuan area for the project of 'East forward' gas transmission. Now, 2 sets of $300 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ gas purification plants are going to be established in the area. The H_2S and CO_2 contents of their feed gas reach 10% and 6% respectively. The potential sulfur content reaches 800t/d, which is the most in China. According to the Chinese environment law, the tail gas discharging is allowed only if the sulfur recovery rate reaches above 99.7%. So, severe requirements are made for the optimized design of the sulfur recovery and tail gas process plants. Introducing the new advance of the foreign techniques for sulfur recovery and tail gas process, integrating the technical exchanges with foreign companies and aiming to the general flow chart made from the preliminary feasibility study, the article recommends the proposal to utilize the techniques, such as two-stage Claus, cascaded Scot, and oxygen enrichment process, etc. in order to achieve the targets of higher quality of products, greater reliability in operation, and lower capital and operating costs.

SUBJECT HEADINGS: Sour gas, Sulfur recovery, Claus method, Scott method, Tail gas treating, Technology design

Lu yueqin (senior engineer, Doctor), born in 1962, and is the deputy chief engineer of the Northeast Sichuan Project Department. Add: Daqingcun, Jiangbei District, Chongqing (400021), China Tel: (023) 67313779 E-mail: luyq008@163.com

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HYDRATE FORMING MECHANISM IN GAS RESERVOIRS WITH HIGH SULFUR CONTENT*

Wang Li, Zhou Keming, Chang Dihong, Xiang Xinhua, Shu Ti, Liu Tong, and Yan Youjun (Research Institute of Exploration and Development, Southwest Oil and Gas Field Branch, PCL).