

辽河油田齐 40 块天然气脱硫技术探讨

杨立军

(沈阳农业大学高职学院, 辽宁, 沈阳, 110122)

【摘要】 随着辽河油田稠油开发的不断深入, 天然气含硫问题逐步暴露出来。目前, 辽河油田的齐 40 块、曙一区、洼 38 块、锦 45 块等区块相继发现天然气中含有 H_2S 。特别是齐 40 块, 天然气中 H_2S 含量平均高达 $5000 - 6000 \text{ mg/N m}^3$ 。天然气中含有 H_2S , 会给人体健康和环境造成不利影响, 同时还会腐蚀天然气处理设备及管线, 所以, 必须将天然气中所含的 H_2S 予以脱除。

【关键词】 天然气; 脱硫技术

【中图分类号】 X74 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1003 - 3467(2010)04 - 0037 - 04

随着辽河油田稠油开发采取蒸汽吞吐、蒸汽驱等对地层进行高温加热的开发方式的不断应用, 使得油田天然气含硫问题日趋严重。目前辽河油田齐 40 块采取蒸汽驱工业化开发应用后, 由于蒸汽在地层的高温作用使齐 40 块绝大多数汽驱油井相继发现天然气中含有大量 H_2S 。天然气中 H_2S 含量平均高达 $5000 - 6000 \text{ mg/N m}^3$ 。天然气中含有 H_2S , 会给井站、油井作业人员身心健康和周边环境造成严重影响, 同时还会腐蚀天然气处理设备及管线, 因此, 及时脱出油井伴生气中的 H_2S 对实现区块安全生产, 保护人民身心健康和改善环境就显得尤为重要。

1 齐 40 块含 H_2S 现状

为整体了解辽河油田齐 40 区块天然气中含有 H_2S 的具体情况, 从 2008 年初开始, 对该区块天然气含 H_2S 情况进行测试。分析方法分别采用国标法及测硫管法, 部分数据又用色谱法进行了对比。对部分站采取连续监测, 取其平均值。齐 40 区块天然气含 H_2S 测试数据见表 1。对测试数据进行分析, 可以看出, 齐 40 区块天然气中含 H_2S 情况有以下特点:

1. 1、齐 40 区块天然气含硫问题主要发生在蒸汽吞吐开采方式向蒸汽驱开采方式的转换后。

1. 2、各小站天然气中 H_2S 含量各异, 同一小站中各井间天然气中 H_2S 含量也不相同。

1. 3、天然气中 H_2S 含量有随着开采周期延长呈现增加的趋势。

2 天然气脱 H_2S 的方法及选择

天然气的脱硫方法很多, 按脱硫过程可以分为两个基本类别: 一类是干法脱硫, 它是将气体通过固体吸附剂的床层来脱去 H_2S ; 另一类是湿法脱硫, 它是用液体吸附剂洗涤气体, 以除去气体中的 H_2S 。

2.1 干法脱硫 干法脱硫所使用的固体吸附剂有氧化铁、氧化铝、氧化锌、氧化锰、活性炭、泡沸石和分子筛等。目前使用最多的是金属氧化物及活性炭固体吸附剂。用固体吸附剂中的碱性物质(例如氧化铁)与 H_2S 反应生成硫化铁和水而脱除了 H_2S 。干法脱硫技术适用于处理气量不太大, 含

硫量较低且脱硫精度要求较高的物料。

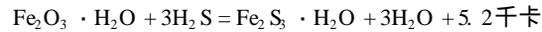
表 1 齐 40 块采油站硫化氢含量检测结果

序号	站号	检测日期	硫化氢含量 (g/m^3)	检测日期	硫化氢含量 (g/m^3)	检测日期	硫化氢含量 (g/m^3)
1	1#	2009.3.20	3.7	2009.4.17	24.0	2009.8.6	3.4
2	2#	2009.3.2	5.3	2009.4.17	13.6	2009.8.8	2.6
3	3#	2009.3.2	4.7	2009.4.15	7.4	2009.8.5	4.8
4	4#	2009.3.2	3.1	2009.4.15	7.5	2009.8.8	5.6
5	5#	2009.3.2	6.2	2009.4.16	15.4	2009.8.5	4.3
6	6#	2009.3.3	5.5	2009.4.16	16.1	2009.8.8	5.0
7	7#	2009.3.3	3.8	2009.4.16	7.1	2009.8.6	2.6
8	8#	2009.3.3	3.9	2009.4.16	11.0	2009.8.7	2.2
9	9#	2009.3.3	4.8	2009.4.15	5.6	2009.8.5	3.7
10	10#	2009.3.3	15.0	2009.4.17	27.4	2009.8.5	4.0
11	11#	2009.3.3	2.7	2009.4.15	7.8	2009.8.7	2.8
12	15#	2009.3.2	1.8	2009.4.16	42.6	2009.8.7	6.6
13	21#	2009.3.2	4.8	2009.4.15	6.8	2009.8.5	6.4
14	24#	2009.3.2	2.0	2009.4.16	8.3	2009.8.7	2.8
15	29#	2009.3.2	4.9	2009.4.15	7.0	2009.8.6	11.4
16	30#	2009.3.2	4.7	2009.4.15	12.9	2009.8.5	5.0
17	31#	2009.3.2	2.3	2009.4.17	43.4	2009.8.7	7.4
18	32#	2009.3.2	1.2	2009.4.17	6.7	2009.8.7	0.7
19	33#	2009.3.2	3.2	2009.4.16	9.4	2009.8.6	3.1
20	34#	2009.3.3	5.4	2009.4.17	20.4	2009.8.6	5.2
21	35#	2009.3.3	1.7	2009.4.16	11.6	2009.8.6	1.7
22	22 - 31点	2009.3.3	3.2	2009.4.16	43.8	2009.8.6	5.2
23	4 - 6点	2009.3.3	2.6	2009.4.17	26.0	2009.8.8	0.5
24	平均值		4.4		15.4		4.6

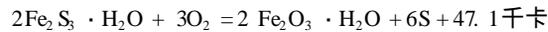
与湿法脱硫相比, 干法脱硫技术具有装置设备较少, 投

资省,能耗低,流程简单,生产过程无废液废气排放等优点。金属氧化物脱硫剂,大多只能脱除天然气中的无机硫,而脱除天然气中有机硫(如硫醇、硫醚)的效果较差。为了提高吸附剂脱除天然气中有机硫的能力,常通过加入一定量有机硫脱除催化剂(如中温氧化锌、改性活性炭等)来实现。金属氧化物脱硫剂吸附一定量的 H_2S 后,会达到饱和,这时,控制性通入氧气,吸附剂会与氧气反应,实现再生。再生后的吸附剂还会有一定的吸附 H_2S 的能力。

以氧化铁脱硫过程为例,其脱 H_2S 化学反应:



氧化铁除硫剂再生化学反应:



活性炭脱硫吸附剂是最有前途的除硫剂,它具有脱硫选择性好、硫容高等特点。但活性炭脱硫吸附剂价格较高,同时,在有氧条件下的脱硫效果才会提高。

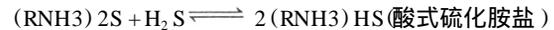
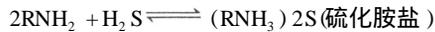
2.2 湿法脱硫 湿法脱硫按照吸收剂吸收 H_2S 的特点,又可分为化学吸收法、物理吸收法和物理化学吸收法。

2.2.1 化学吸收法 使用可以与 H_2S 反应的碱性溶液进行化学吸收,溶液中的碱性物质和 H_2S 在常温下结合生成盐,然后再用氧化还原方法将 H_2S 氧化成单质硫。化学吸收法的吸收剂溶液呈碱性。所用的吸收剂是醇胺类,例如二乙醇胺、甲基二乙醇胺等。

2.2.2 物理吸收法 利用 H_2S 的分压效应,用有机溶剂吸收 H_2S ,吸收剂如磷酸三正丁脂,聚乙烯乙醇二甲醚等。吸收法脱硫技术主要用于处理量大,气体含硫量高,且脱硫

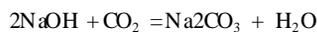
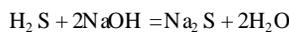
精度要求不高的物料。吸收 H_2S 后,还要利用升温或减压的方法解析 H_2S ,解析出的 H_2S 作为下一步化工生产的原料,也就是 H_2S 还需要进一步处理。

乙醇胺化学吸收法脱 H_2S 化学反应:



2.2.3 化学中和法 使用可以与 H_2S 反应的强碱类(如氢氧化钠)溶液进行化学反应生成硫化钠而脱除 H_2S ,天然气中的二氧化碳也与氢氧化钠反应生成碳酸钠,增加了废碱量,使得天然气的体积量减少,生成的硫化钠和碳酸钠在溶液中不能再生,废碱液需要处理。

氢氧化钠中和法脱 H_2S 反应:



3 天然气脱 H_2S 方案选择

通过以上介绍,可以看出干法脱硫、吸收法脱硫各有特点。干法脱硫:处理气量不太大,药剂要求原料含 H_2S 较低,脱硫精度高,所需设备少,能耗低,流程简单,无废液废气,化学反应而脱除 H_2S ,脱硫成本相对较高。化学或物理吸收法脱硫:处理气量大,适用于原料天然气含硫量高,脱硫精度要求不高的系统,所需设备多,投资大,能耗高,流程复杂,脱硫成本相对较低。表2给出了几种天然气脱 H_2S 方案的优劣对比。

表 2

天然气脱 H_2S 方案对比表

项目方案	处理量	原料含硫量	投资	能耗	流程	脱硫精度	三废	脱后硫状态	硫的后续处理
干法脱硫	小	低	低	低	简单	高	无	盐和水	不需
湿法脱硫									
吸收法	大	高	高	高	复杂	低	有	硫化氢	需要
中和法	中	较高	较高	较高	复杂	中	多	盐和水	不需

4 辽河油田小洼区块的天然气脱硫技术应用情况

从2007年开始,在小洼油田,先后开展小规模天然气中 H_2S 脱除现场试验、工业装置天然气中 H_2S 脱除现场试验及固定式干法天然气中 H_2S 脱除技术的推广应用。固定式干法天然气中 H_2S 脱除技术的推广应用,保证了小洼油田天然气 H_2S 含量不超标。

4.1 工业装置天然气脱 H_2S 现场试验 在现场小规模试验取得成功的基础上,选定小洼油田洼10站进行工业装置规模的天然气脱 H_2S 现场试验。经过方案设计、施工图设计、脱硫塔制造、除硫剂生产、脱硫塔及相关工艺安装、除硫剂装填、工业装置调试等前期工作,具备了试验条件。正式试验于2007年10月11日开始,历时120天,试验取得成功。

工业装置天然气脱 H_2S 现场试验参数为:(1)、设计基

础参数为天然气流量 $3000Nm^3/d(125Nm^3/h)$,入口天然气中 H_2S 含量 $2000mg/Nm^3$,要求脱硫后天然气 H_2S 含量 $10mg/Nm^3$ 。(2)、设计基础参数为采用双塔串联固定式脱硫流程(工艺流程图见图三)。脱硫器规格 1300×7300 ,脱硫器内设2个床层,每床层容积 $2.57m^3$,每塔需要除硫剂 $5.14m^3$ (约4.1t),总需除硫剂 10.28 (约8.2t)(脱硫塔示意图见图四)。(3)、除硫剂选用小试确定的II型除硫剂,商品牌号为PR-DES/LH-I除硫剂,该除硫剂符合Q/SY LY 0026-2008(原Q/CHPC-LH 0026-2007)标准。(4)、运行中单床层空速 $50h^{-1}$,单塔空速 $25h^{-1}$,总空速 $12.5h^{-1}$ 。试验中观察到:a、脱硫器床层压降约为 $0.02Mpa$; b、脱硫器入口压力最低为 $0.1Mpa$; c、天然气系统压力高,与除硫剂的接触传质时间长,有利于脱硫,反之亦然; d、脱硫器床层温

度影响脱硫效果,床层温度高,有利于脱硫,反之亦然。现场工业装置天然气脱 H_2S 试验数据见表 3。对这些试验数据进行分析,可以看出:双塔串联固定式干法脱硫工艺是成功的;PR—DES/LH—除硫剂效果良好,可满足干法脱硫工艺要求;选择合适的技术参数(单床层空速小于 $50 h^{-1}$,单塔空速小于 $25 h^{-1}$,总空速 $12.5 h^{-1}$,床层温度高于 $5^\circ C$),采用干法脱硫工艺,可以满足小洼油田天然气脱硫要求。

表 3 洼10站工业装置试验 H_2S 含量检测数据表

检测日期	1号塔入口		1号塔出口		2号塔入口	
	气体管	检测仪	气体管	检测仪	气体管	检测仪
07.12.12	1200	402	未检出	未检出		
07.12.24	1300		未检出	26		
08.01.02				63		11
08.01.08	2600		3	12	未检出	5
08.01.09				250		17
08.01.10						21
08.01.11	3300		600		3	17
08.01.12	4000		2400		3	21
08.01.13					16	
08.01.14					16	
08.01.22	3000		2300		3	6
08.01.23						17
08.01.24						20
08.01.25	3500		2500		3	21
08.01.29	2500		1500		3	30
08.01.30						30
08.01.31	1500		1200		7	19
08.02.01	2000		1600		9	21
08.02.02	3300		2500		9	33
08.02.03	3200		2200		10	20
08.02.04	2500		2000			50
08.02.07						250
08.02.13	2200		1500			500
08.02.14	1500		500			300

4.2 固定式干法天然气脱 H_2S 技术的推广应用 在现场规模试验取得成功后,金马油田公司小洼油田的小站都应用了固定式干法天然气脱 H_2S 技术,建设了天然气脱 H_2S 工业装置 9套,并相继投产运行。为加快天然气脱 H_2S 技术实施进度,方便施工及今后维护,新推广的 9座小站都采用了试验成功的洼 10站工艺流程。即采用双塔串联固定式脱硫流程,脱硫器规格 1300×7300 。每台脱硫器内设 2个床层,每床层容积 $2.57 m^3$,每塔需要除硫剂 $5.14 m^3$ (约 4

1t),总需除硫剂 10.28 (约 8.2t)。除硫剂选用 PR—DES/LH—型号除硫剂。推广的小站于 2008年相继投产,取得了预期效果,目前整个小洼油田的天然气脱硫工艺运行正常。小洼油田的天然气脱硫实施各站情况及处理效果见表 4。小洼油田天然气脱硫技术的成功实施,说明固定式干法天然气脱 H_2S 技术是成熟的,适合在辽河油田应用。

表 4 小洼油田各站脱硫装置运行情况表

序号	站号	投产时间	检测结果 (mg/m^3)			检测时间
			1号塔入口	号塔出口	号塔出口	
1	洼 3站	80627	4000	0	0	80725
3			5000	30	0	81904
4	洼 5站	80807	2000	0	0	80805
6			4000	2000	0	81107
7	洼 6站	80811	1500	0	0	80711
9			1500	0	0	81107
10	洼 10站	80412	3000	0	0	80801
12			3000	1000	0.5	80911
13	洼 15站	80717	2000	0	0	80801
15			1100	0	0	81121
16	洼 16站	80711	500	0	0	80801
18			500	0	0	81121
19	洼 17站	80711	1000	0	0	80725
21			500	0	0	81121
22	洼 20站	80703	2000	0	0	80813
24			2500	0	0	81107
25	洼 21站	80703	800	0	0	80729
27			600	0	0	81107

5 H_2S 检测方法对比

天然气中 H_2S 含量的检测方法很多,主要有国标法、测硫管法、便携式 H_2S 气体检测仪法、色谱法、仪器法等。这些检测方法的检测原理各异,检测范围、检测精度也不相同,所以有必要对这些检测方法进行研究,确定不同场合合适的 H_2S 含量检测方法。

5.1 H_2S 含量检测方法对比 国标法 (GB12211—90 城市燃气中硫化氢含量测定) H_2S 含量检测方法的原理是:气样中的硫化氢被锌氨络合溶液吸收后,形成硫化锌沉淀,在弱酸性条件下,同碘作用,过量的碘用硫代硫酸钠溶液滴定来测定硫化氢含量。或将气样中的硫化氢被锌氨络合溶液吸收后,在三氯化铁存在下与盐酸对氨基二甲苯胺作用生成亚甲基蓝进行比色测定,根据吸光度计算硫化氢含量。国标法适用于硫化氢含量在 $10 mg/m^3$ 以上的人工煤气和天然气或硫化氢含量在 $10 mg/m^3$ — $30 mg/m^3$ 的人工煤气和天然气的测定。国标法精度高、误差小,是一种仲裁方法。但该方法

步骤繁琐、操作复杂,需专门的检测机构来进行分析。测硫管法(GJB533—88潜艇舱室空气45种组分检测方法 硫化氢含量的测定检定管法)的原理是制备标准测硫管,该管内装有固定组分的能与硫化氢发生显色反应的物质。当气体通过该测硫管时,硫化氢与管内组分反应而使测硫管变色,根据变色长度可测定硫化氢含量。测硫管可制备成不同规格,测定硫化氢含量范围1—5000 mg/m³。测硫管法单次测量相对误差小于25%,平均值相对误差小于15%。该方法操作简便,简单培训后操作人员都能进行分析,但缺点是测量误差相对较高。便携式硫化氢气体检测仪法的原理是该类型仪器采用安培型电化学传感器,通常由浸没在电解液中的三个电极构成。被测量气体经扩散透过多孔的膜,其反应的性质依工作电极的热力学电位和分析气体的电化学(氧化或还原)性质而定。电化学反应中参加反应的电子流入(还原)或流出(氧化)工作电极。工作电极的工作信号经运放U₂放大成为仪器的输出信号。电路同时保持工作电极的电压使之处于其偏压V_{BAS}之值。基准电极则为电解液中的工作电极提供员工一个稳定的电位。基准电极电位与V_{BAS}比较后,在运放U₁输出电压信号,其大小正好是产生一个与工作电极相等相反的电流信号。同时电路使工作电极与参比电极间保持恒定电位差。测量电极只是一个完整的电化学传感器所需要的第二电极,其主要作用是允许电子进入或流出电解液。通过三个电极对气体的作用而测量气体中的硫化氢含量。该方法的特点是灵敏性强、操作方便,但测量误差大。色谱法的原理是不同的硫化物进入色谱柱后,由于其吸附性之间的差异,而在记录仪上出现不同保留时间的色谱峰,从而测定天然气中硫化氢含量。该方法分析精度高,不仅可分析天然气中硫化氢含量,还可分析天然气中有机硫含量。只有专门的检验机构才能进行该项分析。仪器法的原理是基于色谱柱的分离以及火焰光度检测器(FPD)对硫化物的选择性检验而进行各种微量硫化物的测定。由于FPD是一种对硫(磷)化合物具有高灵敏度和高选择性的检测器,因此,该仪器特别适用于大气、天然气、石油气、水煤气、半水煤等气体中的H₂S、CO₂、CS₂、噻吩等各种微量形态硫的测定。FPD对硫化物的测定原理是:硫化物在富氢火焰中能够裂解生成一定数量的硫分子,并且能在该火焰条件下发出一定波长的特征光谱,经干涉滤光片除去其它波长的光线后,用光电倍增管把光信号转换成电讯号放大,然后用记录仪记录。因为光电倍增管本身具有10⁵—10⁶的放大倍数,所以该检测器保证了高的选择性和灵敏度。待分析的气体样品经过色谱分离柱后,不同的硫化物以不同的时刻进入FPD,从而在记录仪上出现不同保留时间的色谱峰,因为硫化物响应与硫浓度的平方成正比,所以可根据待分析硫化物的色谱峰的大小在预先作好的双对数校正曲线上找出相应的硫浓度,从而进行硫化物的定量分析。同色谱法一样,该方法分析精度高,不仅可分析天然气中硫化氢含量,还可分析天然气中有机硫含量。只有专门的检验机构才能进

行该项分析,为选择简便易行的H₂S含量检测方法,从2007年开始,就对上述方法进行多次对比测试试验。表5—表6给出了不同方法的检测结果及不同方法间的对比。

表5 三种不同H₂S含量检测方法的检测结果对比

日期	取样地点	检测结果(mg/Nm ³)		
		国标法	气体管法	检测仪器法
07.12.12	1号塔入口	1159	1200	402
	1号塔出口	-	0	0
08.01.31	1号塔入口	1436	1500	- - -
	1号塔出口	1214	1200	- - -
08.01.02	1号塔入口	3323	3300	- - -
	1号塔出口	2409	2500	- - -

表6 四种不同H₂S含量检测方法的检测结果对比

日期	取样地点	检测结果(mg/Nm ³)			
		国标法	气体管法	检测仪器法	色谱法
08.08.28	注20站1号塔入口	2439	2500	1000	2372
	注20站1号塔出口	0	0	78	-
	注20站2号塔出口	0	0	43	-
08.09.10	曙采6区12号站	569	600	153	-

5.2 便携式H₂S气体检测仪法的评价 目前,辽河油田公司普遍使用的便携式H₂S测试仪主要有两种规格,测量范围分别是0—250 ppm和0—1000 ppm。与国标法对比,便携式H₂S测试仪进行天然气中H₂S含量测定,误差比较大,这主要是由于测试仪本身原因所致。首先,传感器寿命短,平均只有9—12个月,需定期检定或更换;其次,从其检测原理可见,结果受盐度、pH值、气体组成影响很大;另外,无标准检定方法,检定时操作误差也很大。

实践中发现,便携式H₂S测试仪在H₂S含量较低(小于10mg/m³)时,检定结果偏高;在H₂S含量较高(大于500mg/m³)时,检定结果偏低。便携式H₂S测试仪可作为油田操作人员一种定性H₂S含量测试手段,对各种不同场合的H₂S含量进行测定,了解H₂S含量范围,采取相应的防护措施,避免人身伤害。若要精确了解H₂S含量,可采取国标法、色谱法或气体管法检测。齐40块天然气中H₂S的处理技术探讨:鉴于齐40块天然气中H₂S含量在平均在4000—6000mg/Nm³之间,各站的天然气处理量不大,我们认为,对于齐40块天然气脱H₂S而言,最佳方案是选择采用干法脱硫在几个小站开展试验,原因如下:天然气中含硫量不高,且分散于个小站中,适用于干法脱硫而不适用于湿法脱硫。干法脱硫工艺简单,设备数量少,能耗低,投资少,无废液废气产生。

除硫剂可再生,也可一次性使用,管理灵活,方便,无二次污染。