

天然气净化工艺

TIANRANQI JINGHUA GONGYI

——脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理

(第二版)

王开岳 主编

NG

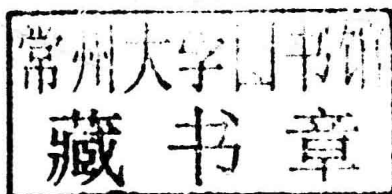
石油工业出版社

天然气净化工艺

——脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理

(第二版)

王开岳 主编



石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统、全面地介绍了当今国内外各种天然气净化工艺的原理、装置流程、计算方法、实际运行数据以及可能遇到的操作问题,尤其是国内在这些领域取得的经验和认识。本书在第一版的基础上,新增了国内外在天然气净化领域的新进展、新数据,使其理论体系与方法更加完善、实用。

本书可供在天然气、炼厂气及其他气体净化领域从事生产、设计及研究的工程技术人员作为案头参考书,也可作为高校有关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气净化工艺:脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理/王开岳主编. -2版.
北京:石油工业出版社,2015.10

ISBN 978-7-5183-0796-8

I. 天…

II. 王…

III. 天然气净化

IV. TE665.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第193177号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010)64523541 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015年10月第2版 2015年10月第2次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:32.5

字数:830千字

定价:148.00元

(如出现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究

第一版前言

我国国民经济正处于高速发展的阶段,能源需求也相应大幅增长。为了适应这一形势,并调整能源结构以减轻污染,我国已决定大力发展天然气工业,西气东输已成为西部大开发的标志性工程。

在整个天然气工业中,为了将合格的商品天然气供应至用户,天然气净化是重要的一环。天然气净化通常指脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理。脱硫脱碳与脱水是为了使天然气达到商品天然气或管输天然气的质量指标;硫黄回收与尾气处理则是为了综合利用及满足环保要求。目前,天然气净化已形成一个独立的、系统的专业,其地位也越来越重要。

我国现代天然气净化工艺的开发与应用在四川气田始于 20 世纪 60 年代中期。随着气田的不断发展,天然气净化工艺水平也有了长足进步,达到或接近国际先进水平。

在近 40 年的发展进程中,人们在不断学习和跟踪国外先进技术的同时,自身也积累了许多宝贵的经验、认识乃至教训,失误也可转化为财富。

各时期虽有一些涉及天然气净化工艺的著作,但限于篇幅或其他原因,国内经验的总结归纳颇显不足。

有鉴于此,笔者联络了几位有志者合作编写了《天然气净化工艺——脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理》一书。此书系统介绍了截至 21 世纪初天然气净化工艺的技术原理、特点、工艺问题和装置数据,尤重国内的经验。传统的成熟工艺在已有著作中介绍颇详,本书适当从简。为给如何选择新建及改建装置的工艺提供建议,我们尝试总结国内外积累的经验,形成第十三章。为方便读者,另外还安排了一章介绍天然气净化工艺中的控制分析项目及其测试方法以及净化领域的英文缩写词和国外气体净化工艺名称两个附录。

本书共十四章,汪忭理编写第九章及第十章,李志良编写第十一章及第十二章,周志岐编写第十四章,王劲松编写第八章第四节(分子筛脱硫)及第九章第三节(分子筛脱水),其余各章节及附录系王开岳编写。尹荣辅、唐昭峥等不少专家和同事为作者提供了一些资料。全书由王开岳统稿。

本书可作为天然气净化工艺领域科研、设计、生产及管理工程技术人员的案头参考书,也可供从事炼厂气及其他气体净化的工艺技术人员参考。此外,还可作为有关院校师生的教学参考书。

范恩泽(教授级高级工程师)与王遇冬教授不仅就全书结构提出了重要意见,而且系统地、逐字逐句地审读了此书的初稿,提出了许多修改意见。此外,还有一些业内专家提出了宝贵意见。笔者还得到了老领导,四川石油管理局原副局长兼炼化总工程师徐文渊博士的鼓励和支持。

感谢石油工业出版社出版此书并给予了宝贵的支持和指导,感谢川渝气田、中国石油西南

油气田公司天然气研究院和重庆天然气净化总厂的领导和许多同志的支持和帮助。

笔者在几十年参与天然气净化工艺技术工作过程中,获得了许多领导和同事的指导 and 帮助,在国内气体净化领域也有许多良师益友,借此机会,谨向他们表示诚挚的谢意。

囿于笔者的学识及认知水平,书中不当及疏漏之处尚祈业内专家及读者赐正。

主编



第二版前言

《天然气净化工艺——脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理》一书出版后,笔者不时接到同行读者的电话或信函,讨论或分析相关问题;见到一些年轻朋友,他们也向笔者表示,此书置于他们的案头时常翻阅,说明此书获得大家的关注与青睐,笔者及本书同仁均深感欣慰。

距第一版的出版已过去了10年。目前,“低碳经济”“减排”“绿色生活”“生态文明”已成为世界各国从国家领导人到普通老百姓都十分关注的课题。

天然气是各种矿物能源中的清洁燃料。10年来,中国天然气产量增长3倍,消费量增长幅度更达4倍以上,快速增长的势头仍在持续。天然气在中国国民经济和社会生活中的地位大幅提高,相应地,中国天然气净化工业的规模也随之扩大。

天然气净化工艺虽已基本成熟,但是,环境保护和节约能源提出的新要求,实践提出的新课题,均在不断促进天然气净化工艺的技术进步。事实上,这10年来,在此领域,国外,尤其是国内,天然气净化工艺技术水平的进步十分显著。

鉴此,笔者与本书几位作者商定将10年来国内外在天然气净化领域的新进展、新数据充实进此书形成第二版,由周志岐负责第十四章的修改补充工作。其余各章及附录则由笔者在其他三位作者的鼎力合作下完成。期间,笔者还得到了不少同事、同行以及家人的支持与帮助。

衷心感谢读者的信任 and 关注,衷心感谢大家的帮助,衷心感谢石油工业出版社相关同志的热情支持。



2015年5月

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 天然气在能源结构中的地位	(1)
第二节 含硫天然气组成	(2)
第三节 商品天然气质量标准及硫黄回收尾气 SO_2 排放标准	(4)
第四节 天然气净化工艺分类	(7)
第五节 天然气净化工艺发展动向	(9)
参考文献	(15)
第二章 常规胺法	(16)
第一节 常用的烷醇胺及其溶液的物化性质	(16)
第二节 工艺流程及主要设备	(34)
第三节 一乙醇胺法	(40)
第四节 二乙醇胺法	(43)
第五节 二异丙醇胺法	(44)
第六节 二甘醇胺法	(45)
第七节 醇胺的变质与复活	(46)
第八节 胺法装置中的腐蚀、发泡、过滤及溶剂损失问题	(54)
参考文献	(60)
第三章 选择性胺法	(62)
第一节 选择性脱硫的应用领域及相关参数	(62)
第二节 甲基二乙醇胺选择脱硫工艺	(64)
第三节 甲基二乙醇胺工艺应用范围的扩展	(75)
第四节 甲基二乙醇胺的化学变质、腐蚀性及其他操作问题	(81)
第五节 其他选择性胺法	(88)
第六节 选择性胺法的工艺特点	(91)
第七节 提高酸气 H_2S 浓度的其他途径	(93)
参考文献	(95)
第四章 胺液吸收酸气的热力学与动力学	(98)
第一节 概述	(98)
第二节 酸气在胺液中平衡溶解度的测定方法	(99)
第三节 酸气在胺液中平衡溶解度的计算模型	(100)
第四节 酸气在胺液中平衡溶解度数据	(108)
第五节 酸气负荷的平衡程度	(129)
第六节 酸气在胺液中的吸收热效应	(132)
第七节 醇胺— CO_2 反应的动力学	(133)
第八节 胺液吸收酸气的模型化	(140)
参考文献	(141)

第五章 物理溶剂法	(144)
第一节 物理溶剂法的特点	(144)
第二节 常用物理溶剂的性质	(145)
第三节 多乙二醇二甲醚法	(147)
第四节 碳酸丙烯酯法	(157)
第五节 其他物理溶剂法	(162)
参考文献	(175)
第六章 化学—物理溶剂法	(176)
第一节 醇胺—甘醇法	(176)
第二节 一乙醇胺—环丁砜法	(178)
第三节 二异丙醇胺—环丁砜法	(185)
第四节 甲基二乙醇胺—环丁砜法	(195)
第五节 有机硫化合物的脱除	(202)
第六节 降低酸气中烃含量的途径	(209)
第七节 砜胺溶液的腐蚀性质	(215)
第八节 砜胺溶液的变质与复活	(220)
第九节 其他化学物理溶剂法	(221)
参考文献	(224)
第七章 直接转化法	(226)
第一节 概述	(226)
第二节 液相氧化还原反应的基本原理	(227)
第三节 铁法	(230)
第四节 钒法	(241)
第五节 其他直接转化法	(249)
第六节 直接转化法设备的特点	(252)
参考文献	(254)
第八章 天然气脱硫脱碳的其他方法	(255)
第一节 氧化铁等固体脱硫剂	(255)
第二节 浆液法	(259)
第三节 热碳酸钾法	(263)
第四节 分子筛法	(267)
第五节 膜分离法	(275)
第六节 低温分离法	(283)
第七节 生化脱硫法	(287)
第八节 各种液体除硫剂	(290)
第九节 天然气的精脱硫	(291)
参考文献	(294)
第九章 天然气脱水工艺	(296)
第一节 概述	(296)
第二节 甘醇法	(299)
第三节 分子筛法	(318)

第四节 其他脱水方法	(330)
参考文献	(332)
第十章 硫黄回收工艺	(335)
第一节 硫黄的性质、质量指标及供需情况	(335)
第二节 克劳斯反应及其热力学与动力学	(339)
第三节 克劳斯工艺流程	(343)
第四节 燃烧反应段	(349)
第五节 催化转化段	(353)
第六节 过程气再热方式	(360)
第七节 硫的冷凝、处理与液硫储存	(362)
第八节 硫黄成型	(365)
第九节 装置硫收率的计算方法	(370)
第十节 提高装置硫收率的措施	(375)
第十一节 尾气灼烧	(379)
第十二节 克劳斯装置数据	(380)
第十三节 处理酸气的其他途径	(382)
参考文献	(386)
第十一章 尾气处理工艺	(389)
第一节 概述	(389)
第二节 低温克劳斯类工艺	(391)
第三节 还原类尾气处理工艺	(399)
第四节 氧化类尾气处理工艺	(410)
参考文献	(413)
第十二章 克劳斯延伸工艺	(415)
第一节 概述	(415)
第二节 克劳斯组合工艺	(415)
第三节 克劳斯变体工艺	(428)
参考文献	(436)
第十三章 天然气净化工艺的选择	(438)
第一节 各种脱硫脱碳工艺的特点及适应性	(438)
第二节 天然气脱硫脱碳工艺的选择	(441)
第三节 硫黄回收与尾气处理工艺的选择	(446)
第四节 天然气脱水工艺的选择	(453)
参考文献	(454)
第十四章 天然气净化过程中的分析项目和测试方法	(455)
第一节 概述	(455)
第二节 天然气脱硫脱碳过程中的分析方法	(456)
第三节 硫黄回收及尾气处理过程中的分析方法	(482)
第四节 天然气脱水过程中的分析方法	(490)
参考文献	(497)
附录一 天然气净化领域常用英文缩写词	(499)
附录二 国外天然气净化工艺名称	(502)

第一章 概 论

一般认为,天然气净化工艺包括天然气脱硫脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理 4 类工艺。天然气脱硫脱碳及脱水是为了达到商品天然气的质量指标;硫黄回收及尾气处理则是为了综合利用和满足环保要求。

国外也常将天然气净化(Natural Gas Purification)称为天然气处理(Natural Gas Treatment),有时还称为天然气调质(Natural Gas Conditioning)。

第一节 天然气在能源结构中的地位

在近期的世界石油大会上有不少专家预言,正如 20 世纪被称为“石油世纪”一样(1965 年起石油超过煤炭成为人类的第一能源),21 世纪将是“天然气世纪”。

世界天然气的储量十分丰富,据估计常规天然气的最终可采资源量为 $327.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$,非常规天然气资源估计有 $(1390 \sim 4430) \times 10^{12} \text{ m}^3$,而 2000 年产量约 $2.39 \times 10^{12} \text{ m}^3$,这为天然气成为一种优质清洁能源和重要的化工原料提供了资源保障^[1]。

作为一次能源,天然气燃烧排放的 SO_2 、 NO_x 、CO 及飞灰量大大低于煤和石油,如表 1-1 所示,而且由于其氢碳比高,排放的 CO_2 量也较少,可对减轻地球的温室效应做出贡献^[2]。

表 1-1 不同能源排放的污染物量^①

能 源	SO_2	NO_x	CO	CO_2	灰 分
天然气	1	1	1	1	1
石 油	400	5	16	1.33	14
煤 炭	700	10	29	1.67	148

① 相同热值下以天然气排放的污染物量为 1 计。

天然气在世界一次能源消费结构中的比例,1900 年为 1.5%,1920 年为 1.9%,1940 年为 4.6%。随着人类环保意识的觉醒和不断增强,目前已达到 25% 左右,居第三位(表 1-2)^[2]。

表 1-2 世界一次能源消费结构^[1-3]

年 度		1950	1960	1970	1980	1990	2000	2010
消费总量, 10^8 t (吨油当量)		17.4850	28.8866	48.4548	63.6669	79.2600	90.952	118.438
消费结构 %	天然气	9.7	14.2	18.6	19.8	22.87	23.72	24.00
	石 油	31.0	37.8	48.7	48.6	39.79	38.69	34.00
	煤 炭	57.6	46.0	30.5	28.3	28.56	24.37	30.00
	水电、核电	1.7	2.0	2.2	3.3	8.78	13.22	12.00

据估计,到 21 世纪中期天然气将超过石油而在世界一次能源消费结构中占据首位。

我国正处于经济迅速成长阶段,能源需求也随之大幅增加。其中天然气消费量从 2000 年的 $257 \times 10^8 \text{ m}^3$ 猛增至 2010 年的 $1076 \times 10^8 \text{ m}^3$,约增至 4 倍,对外依存度为 11.8%。在一次能源消费结构中的比例升至 4.4%^[4],见表 1-3。

表 1-3 我国一次能源消费结构^[1,2,4]

年 度		1953	1962	1970	1980	1990	1999	2010
消费总量,10 ⁴ t(标煤)		5411	16540	29291	60275	98703	124759	324939
消费结构 %	天然气	0.02	0.93	0.92	3.14	2.10	2.29	4.4
	石 油	3.81	6.61	14.67	21.05	16.60	24.21	19.0
	煤 炭	94.33	89.23	80.89	71.81	76.20	70.96	68.0
	水电、核电	1.84	3.23	3.52	4.00	5.10	2.54	8.6

应当强调指出,根据可持续发展战略和环境保护国策的要求,我国一方面大力开发天然气,一方面加速引进国外的天然气。西气东输已建成一线、二线和三线。中缅天然气管线则已于 2013 年建成。2012 年我国天然气消费量达到 $1471 \times 10^8 \text{ m}^3$, 占一次能源消费量的 5.5%, 对外依存度升至 28.9%。预计 2015 年我国天然气消费量将达 $2600 \times 10^8 \text{ m}^3$, 占一次能源消费量的 8%, 其中需进口 $900 \times 10^8 \text{ m}^3$; 2030 年消费量更增至 $5000 \times 10^8 \text{ m}^3$, 对外依存度将升至 50%^[5,6]。

天然气主要用作各种燃料(表 1-4)^[2], 用作化工原料的比例虽然不高, 但绝对量可观, 不少国家的合成氨和甲醇 90% 以上是以天然气为原料生产的, 详见表 1-5^[2]。

表 1-4 天然气消费结构 单位: %

区 域	发 电	工业燃料	工业原料	民用及商用
北 美	11.6	47.5	3.4	37.5
欧 洲	19.2	31.0	4.3	45.5
独联体	35.8	43.6	4.0	16.6
东南亚	40.0	41.8	10.0	8.2
中 东	32.1	52.8	10.1	5.0
中 国	3.3	59.6	20.1	17.0

表 1-5 产品以天然气为原料所占比例 单位: %

产 品	美 国	英 国	独联体	法 国	印 度	中 国
合成氨	98.2	100	92.2	—	46.4	17
甲 醇	100	90	90	80	—	18

从表 1-4 及表 1-5 可见, 我国天然气化工利用的比例虽高, 但由于用气量并不多, 在合成氨及甲醇的原料结构中比例却不高。

第二节 含硫天然气组成

不同地层所产天然气有不同组成, 有些天然气不含或仅含微量 H_2S 及有机硫, 可称无硫气(国外称为 Sweet Gas)。但也有许多天然气含有一定浓度的 H_2S 以及有机硫、 CO_2 , 可称之为粗天然气, 这些天然气必须将相关杂质脱除达到质量指标后方能成为商品。表 1-6 及表 1-7 分别列出了国外与我国一些含硫天然气的组成。

表 1-6 国外某些含硫天然气组成^[7,8]

国外气田		H ₂ S %	CO ₂ %	RSH ^① mg/m ³	COS ^① mg/m ³	CS ₂ ^① mg/m ³	C ₁ %	C ₂₊ %
法国	Lacq	15.5	10.0	1070	285	142	69.4	5.1
美国	Texas	15.0	6.0		86		57.69	13.81
	Person	1.6	6.9	27	10	—	81.57	9.43
加拿大	比培雷	90.6	5.1	—	—	—	3.4	微
	华特顿IV	32.2	7.6	—	—	—	51.2	5.7
	内维斯	6.5	4.1	—	—	—	63.5	17.4
	克罗斯菲	0.6	6.0	—	—	—	81.4	10.8
俄罗斯	奥伦堡	2.58	1.4	831	51	—	82.2	14.25
	阿斯特拉罕	24.6	14.2		10		49.6	12.0
德国	NEAG	9.0	9.5	100	130	—	81.5	0.5
	Düste	6.31	8.88	22	94	—	80.64	0.2
伊朗	马斯杰德	25.0	11.0	428	1710	—	62.8	1.2

① 均为以硫计的含量,即 mg(硫)/m³。

表 1-7 我国若干含硫天然气组成^[7]

气 田		H ₂ S %	CO ₂ %	RSH ^① mg/m ³	RSR ^① mg/m ³	COS ^① mg/m ³	其他 有机硫 ^① mg/m ³	C ₁ %	C ₂₊ %
川 渝 气 田	威远	0.879	4.437	—	—	—	—	86.80	0.11
	卧龙河 ^②	4.48	0.54	580~800	40~60	<10		92.42	1.35
	中坝	6.32	4.13					84.84	2.903
	庙高寺	0.69	—	—	—	—	—	96.42	0.91
	相国寺	0.16	0.16	—	—	—	—	97.62	0.99
	垫江 ^②	0.209	2.277	—	—	—	—	96.095	0.613
	渠县 ^②	0.531	1.913	—	—	—	—	96.357	0.315
	磨溪 ^②	1.64	0.50	—	—	—	—	>93	<3
	长寿 ^②	0.285	2.251	—	—	—	—	95.983	0.657
	罗家寨	9.23	7.08	22.2		214.7	3.5	83.05	0.06
	卧63*井	31.95	1.65	—	—	—	—	64.91	0.566
	渡口河	15.83	8.87	30.5	—	302.5	0.4	74.69	0.06
	铁山坡	15.02	8.86	—	—	362.3	—	75.70	0.07
	普光	14.14	8.63	24.4	—	361.2	—	76.51	0.13
江汉	建南	3.289	6.990					88.851	—
长庆	第一净化厂 ^②	0.033	3.025	—	—	—	—	95.469	0.719
	第二净化厂 ^②	0.065	5.321	—	—	—	—	93.810	0.649

① 均为以硫计的含量,即 mg(硫)/m³;

② 净化厂进料气组成。

关于天然气中的有机硫化物,通常气质标准中以总硫含量要求,也有些有硫醇硫的要求,故一般并不作族组成、更毋需作组分分析。表 1-8 给出德国某天然气的有机硫组分分析结果(气相色谱——微库仑法)。

表 1-8 德国某天然气有机硫组分含量 ^[7]															单位:mg/m ³				
甲硫醇	乙硫醇	异丙硫醇	正丙硫醇	异丁硫醇	正丁硫醇	3-甲基丁硫醇-2	异戊硫醇	戊硫醇-2	戊硫醇-3	2-甲基丁硫醇-1	正戊硫醇	二甲硫醚	甲乙硫醚	二乙硫醚	甲丙硫醚	乙异丙硫醚	乙丙硫醚	四氢噻吩	
4.58	3.28	1.69	2.98	2.09	0.49	2.38	0.79	0.99	1.59	1.19	1.29	1.09	0.59	0.89	0.69	0.39	0.59	1.59	

还应当指出的是,从井口采出的粗天然气中的水蒸气通常均为在该工况条件下饱和的。

第三节 商品天然气质量标准及硫黄回收尾气 SO₂ 排放标准

一、商品天然气质量标准

商品天然气的质量标准系根据天然气的主导用途,综合经济利益、安全卫生 and 环境保护 3 个方面制定的。国际标准化组织于 1998 年发布了一份关于天然气质量指标的指导性准则——ISO 13686—1998,它列出了管输天然气质量应当考虑的指标、计量单位和相应的试验方法,但并未作定量规定。表 1-9 给出了国外的一些商品天然气质量要求,表 1-10 则是我国于 2012 年公布的新的天然气质量标准。

表 1-9 国外商品天然气质量指标					
国 家	H ₂ S mg/m ³	总 硫 mg/m ³	CO ₂ %	水露点 ℃/MPa	高热值 MJ/m ³
英 国	5	50	2.0	夏 4.4/6.9;冬 -9.4/6.9	38.84~42.85
荷 兰	5	120	1.5~2.0	-8/7.0	35.17
法 国 [*]	7	150	—	-5/操作压力	37.67~46.04
德 国	5	120	—	地温/操作压力	30.2~47.2
意大利	2	100	1.5	-10/6.0	—
比利时	5	150	2.0	-8/6.9	40.19~44.38
奥地利	6	100	1.5	-7/4.0	—
加拿大	6	23	2.0	64mg/m ³	36.5
	23	115		-10/操作压力	36
美 国	5.7	22.9	3.0	110mg/m ³	43.6~44.3
俄罗斯	7.0	16.0 ^①	—	温带 0,寒冷地区夏 -5/冬 -10	36.1
波 兰	20	40	—	夏 5/3.37;冬 -10/3.37	19.7~35.2
保加利亚	20	100	7.0 ^②	-5/4.0	34.1~46.3
南斯拉夫	20	100	7.0 ^②	夏 7/4.0;冬 -11/4.0	35.17

① 硫醇;
② 系 CO₂ + N₂。

表 1-10 我国天然气国家标准 (GB 17820—2012) ①

项 目	一类	二类	三类	项 目	一类	二类	三类
高热值,MJ/m ³	≥36.0	≥31.4	31.4	硫化氢,mg/m ³	≤6	≤20	≤350
总硫(以硫计),mg/m ³	≤60	≤200	350	二氧化碳,%	≤2.0	≤3.0	—
水露点②③,℃	在交接点压力条件下,水露点应比输送条件下最低环境温度低 5℃						

- ① 本标准中气体体积的标准参比条件是 101.325kPa,20℃;
② 在输送条件下,当管道管顶埋地温度为 0℃时,水露点应不高于-5℃;
③ 进入输气管道的天然气,水露点的压力应是最高输送压力。

将表 1-10 与表 1-9 比较可见,我国一类气气质标准已达到国际先进水平,二类气达到国际一般水平,三类气则系应对我国国情的过渡性标准。

天然气净化的目的就是将粗天然气脱硫、脱碳及脱水达到表 1-10 的有关指标。

我国还制定了《车用压缩天然气》GB 18047—2000,要求:H₂S 含量不大于 15mg/m³,总硫含量(以硫计)不大于 200mg/m³,CO₂ 含量不大于 3%,氧含量不大于 0.5%,水露点不大于-13℃(最高操作压力下),高位发热量大于 31.4MJ/m³,并应有特殊气味以保证安全。

需要指出的是,国际标准化组织正在修订 ISO 13686—1998,2008 年完成 CD 稿(ISO/CD 13686),至 2012 年年底仍处于 DIS 稿阶段(ISO/DIS 13686),若 DIS 稿获得通过将正式发布。

就其内容而言,虽然整体变动不大,但从天然气净化行业的角度而言,值得注意的是该标准将欧洲跨国输送的 H 类天然气气质指标列为重要资料性附录。

与我国现行标准 GB 17820—2012《天然气》相比,欧洲 EASEE-gas 的统一天然气气质指标更加严格,(H₂S+COS)含量最大 5mg/m³,总硫含量最大 30mg/m³,硫醇含量最大 6mg/m³;此外,CO₂ 含量最大 2.5%,水露点在 7.0MPa 下为-8℃^[9]。

二、硫黄回收尾气 SO₂ 排放标准

胺法及砒胺法溶液等再生所得酸气通常以克劳斯工艺回收硫黄,其尾气中仍含有一定量硫化物,并经灼烧转化为 SO₂,所排放的 SO₂ 浓度及 SO₂ 量应满足当地的排放指标要求。

表 1-11 给出了一些经济发达国家关于硫黄回收装置应达到的硫收率水平的要求。

表 1-11 国外对硫黄回收装置硫收率的要求

国 家		不同装置规模下硫收率, %							
		<0. 3t/d	0. 3 ~ 2t/d	2 ~ 5t/d	5 ~ 10t/d	10 ~ 20t/d	20 ~ 50t/d	50 ~ 2000t/d	2000 ~ 10000t/d
美国(得克 萨斯州)	已建装置	灼烧	—	96. 0		97. 5 ~ 98. 5	98. 5 ~ 99. 8	99. 8	
	新建装置	灼烧	96. 0	96. 0 ~ 98. 5		98. 5 ~ 99. 8	99. 8	99. 8	
加拿大		70		90		96. 3		98. 5 ~ 99. 0	99. 8
意大利		95					96	97. 5	
德 国		97					98	99. 5	
日 本		99. 9							
法 国		97. 5							
荷 兰		99. 8							
英 国		98							

从表 1-11 可见,一些国家,尤其是美国根据装置规模而有不同的硫收率要求,装置越大要求越严。各国从国情出发而有不同要求,加拿大地广人稀故要求较为宽松,日本作为人口密集的岛国其标准最为严格。

我国于 1996 年公布的关于硫生产装置的 SO₂ 排放标准 GB 16297—1996 则不仅分地区有严格的 SO₂ 总量控制,尤其关键的是有非常严格的 SO₂ 浓度限制,详见表 1-12。

表 1-12 我国硫生产装置 SO₂ 排放标准 (GB 16297—1996)

最高允许排放浓度 ^① mg/m ³	排气筒高度,m	最高允许排放速率 ^① ,kg/h		
		一级	二级	三级
1200(960)	15	1.6	3.0(2.6)	4.1(3.5)
	20	2.6	5.1(4.3)	7.7(6.6)
	30	8.8	17(15)	26(22)
	40	15	30(25)	45(38)
	50	13	45(39)	69(58)
	60	33	64(55)	98(83)
	70	47	91(77)	140(120)
	80	63	120(110)	190(160)
	90	82	160(130)	240(200)
	100	100	200(170)	310(270)

①括弧内为对 1997 年 1 月 1 日起新建装置的要求。

表 1-12 标准的严格程度仅次于日本,而显著超过美国、法国、意大利及德国等发达国家。按表 1-12 规定,不论装置规模大小,已建装置硫收率需达 99.6% 才能满足 SO₂ 不高于 1200mg/m³ 的要求,新建装置则需达到 99.7%。

考虑到天然气作为一种清洁能源对保护环境的积极作用,国家环境保护总局同意天然气净化厂排放废气中的 SO₂ 作为特殊污染源可通过制定相应的行业污染物标准进行控制,在该标准未颁布前,可暂按表 1-12 中的最高允许排放量控制,而无需控制排放浓度。

2005 年上报待批的标准规定了天然气净化厂硫黄回收装置按不同设计规模应达到的最低硫回收率和根据烟囱高度限定的 SO₂,H₂S 及 CS₂ 的排放速率。现分别示于表 1-13 及表 1-14。

表 1-13 天然气净化厂硫黄回收装置硫回收率最低限值^①

硫黄回收装置设计规模 C,t/d	硫回收率 η , %
$1 \leq C \leq 10$	88.0
$10 < C \leq 20$	94.0
$20 < C \leq 50$	98.0
$50 < C \leq 200$	99.0
$C > 200$	99.8

① 原料酸气中总硫含量在 1t/d 时,必须用硫黄回收装置回收硫。

表 1-14 尾气灼烧装置排气筒大气污染物最高排放速率^①

排气筒高度 m	最高允许排放速率,kg/h		
	SO ₂	H ₂ S	CS ₂
60	55	5.2	24.0
70	77	7.2	33.5
80	110	9.3	43.0
90	130	11.6	55.5
100	170	14.0	68.0

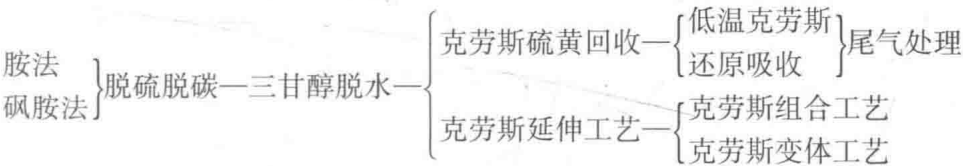
① 硫黄回收装置产生的尾气,以及总硫含量在 1t/d 以下可以不经硫黄回收装置的酸气,必须灼烧后才能排放。

进入 21 世纪的第二个 10 年,国家加大环境保护力度,有关部门制订出天然气净化厂新的尾气 SO₂ 排放标准,新建装置限值为 500mg/m³ (相当于总硫收率应达 99.7% ~ 99.8%), 现有装置限值为 1000mg/m³ (相当于总硫收率应达 99.5% 左右),并设定了过渡期。此标准严格程度甚至超过 GB 16297—1996,现仍在征求意见中。

第四节 天然气净化工艺分类

天然气脱硫脱碳有多种多样的工艺,但主导工艺是胺法以及砒胺法;脱水通常使用三甘醇法,需深度脱水时则用分子筛法;硫黄回收主要采用克劳斯工艺,因酸气 H₂S 浓度的不同而有多种工艺;尾气处理主要有低温克劳斯法及还原吸收法,它还与克劳斯工艺组合而形成了一些克劳斯组合工艺。

目前,天然气净化厂采用的主导工艺是:



一、天然气脱硫脱碳

天然气脱硫脱碳是天然气净化工艺的“龙头”,其类别也特别多,但主导工艺是胺法及砒胺法。

1. 化学溶剂法

以碱性溶液吸收 H₂S 及 CO₂ 等,并于再生时又将其放出的方法,包括使用有机胺的 MEA 法、DEA 法、DIPA 法、DGA 法、MDEA 法及位阻胺法等,使用无机碱的活化热碳酸钾法也有一些应用。

2. 物理溶剂法

利用 H₂S 及 CO₂ 等与烃类在物理溶剂中溶解度的巨大差别而实现天然气脱硫脱碳的方法,包括多乙二醇二甲醚法、碳酸丙烯酯法、冷甲醇法等。

3. 化学—物理溶剂法

将化学溶剂烷醇胺与一种物理溶剂组合的方法,典型代表为砒胺法 (DIPA - 环丁砒、

MDEA - 环丁砜等), 此外还有 Amisol, Selefining, Optisol 及 Flexsorb 混合 SE 等。

4. 直接转化法

以液相氧载体将 H_2S 氧化为元素硫而用空气使之再生的方法, 又称氧化还原法或湿式氧化法, 主要有钒法 ($ADA - NaVO_3$, 栲胶 - $NaVO_3$ 等)、铁法 ($Lo - Cat$, Sulferox, EDTA 络合铁, FD 及铁碱法等), 还有 PDS 等方法。

5. 其他类型的方法

除上述 4 大类脱硫方法外, 还可以使用分子筛、膜分离、低温分离及生物化学等方法脱除 H_2S 及有机硫。此外, 非再生性的固体及液体除硫剂以及浆液脱硫剂则适于处理低 H_2S 含量的小量天然气。

二、天然气脱水

与天然气脱硫脱碳相比, 脱水方法的类别要简单得多。

1. 甘醇法

使用三甘醇或二甘醇吸收脱除天然气中的水分, 这是天然气脱水最常用的方法。

2. 分子筛法

要求深度脱水时可采用分子筛吸附法, 早期脱水还使用过活性氧化铝及硅胶等吸附剂。

3. 其他脱水方法

除上述两类方法外, 还可采用压缩、冷却、 $CaCl_2$ 吸收及膜分离等方法脱除天然气中的水分。

三、硫黄回收

天然气净化领域内硫黄回收通常系指克劳斯工艺, 它包括以下一些类别。

1. 直流克劳斯工艺

当酸气 H_2S 浓度高于 50% 左右时, 可将全部酸气与计量的空气送入炉内燃烧并继以催化转化, 称为直流工艺, 也称为部分燃烧法。

2. 分流克劳斯工艺

当酸气 H_2S 浓度低于 50%、高于 15% 时可将部分酸气入炉燃烧后与其余酸气一起催化转化, 是为分流工艺。在 H_2S 浓度低于 15% 时, 则可预热酸气及空气, 甚至将所得硫黄部分送入炉内燃烧。

3. 直接氧化法

直接氧化法用于 H_2S 浓度低于 5% 的酸气, 以空气在催化剂床层内将 H_2S 氧化为元素硫, 这实际是原型克劳斯工艺, 但已有很大进步。

4. 克劳斯变体工艺

系指仍以克劳斯反应为基础, 但与常规克劳斯工艺有显著不同的工艺, 如富氧克劳斯工艺、Clinsulf 等温催化工艺等。