

UNION INTERNATIONALE DE L'INDUSTRIE DU GAZ
INTERNATIONAL GAS UNION 国际煤气联盟



16th World Gas Conference Munich 1985

16e Congrès Mondial du Gaz Munich 1985

16. Weltgaskongreß München 24.-27.6.1985

第十六届世界煤气会议文件汇编

上 册

城 市 煤 气 协 会

一 九 八 六

第十六届世界煤气会议文件汇编

上 册

城市煤气协会 编译

江苏工业学院图书馆
藏书章

目 录

IGU/A—85	天然气生产、加工和地下储存委员会报告	
A I	天然气集气与调节分会报告	(1)
一、	含硫天然气处理装置硫产物放散的控制	(1)
二、	天然气集气系统中液体控制的进一步研究	(10)
A II	天然气地下储存分会报告	(15)
一、	地下储气库的最佳压力	(15)
(一)	在多孔性储气库中的储存	(16)
(二)	盐穴储存	(21)
二、	在地下储气库中用惰性气体做垫层气	(26)
三、	地下储存的天然气的组分变化	(28)
A III	天然气生产技术分会报告	(31)
一、	从致密油气田生产天然气	(31)
二、	水深超过300米的海底的产气潜力	(33)
IGU/A1—85	挪威北部海面天然气的生产	(43)
IGU/A2—85	天然气气田开发和地下储存中物理现象的分类和特点	(48)
IGU/A3—85	安全使用含 H_2S 和 CO_2 气井的有效缓蚀剂	(55)
IGU/A4—85	含石蜡天然气的集输、处理新方法	(57)
IGU/A5—85	稠相流动气体管路的减压	(62)
IGU/A6—85	南澳大利亚穆巴地区天然气和乙烷气的加工和地下贮存	(68)
IGU/A7—85	裂缝石灰石岩层凝析气藏的开发特性及其向地下储气库的转变	(74)
IGU/A8—85	一个大型天然气贮库	(77)
IGU/A51—85	从衰老气田中脱除硫化氢	(83)
IGU/A52—85	地下储穴中工作状态下的天然气露点问题	(88)
IGU/A53—85	民主德国地下储气的运行经验	(92)
IGU/B—85	人工煤气生产委员会报告	
B I	煤气制造传统工艺分会报告	(98)
B II	煤气制造新技术分会报告	(111)
B III	燃气及其原料的质量检测分会	(126)
IGU/B1—85	熔渣气化炉的进展	(136)
IGU/B2—85	GSP工艺—民主德国加压气化粉状褐煤的发展	(144)
IGU/B3—85	气化煤气转换成代用天然气的Comflux工艺	(149)
IGU/B4—85	从垃圾中回收甲烷	(154)
IGU/B5—85	重质残渣油制代用天然气 (Cherry-SNG) 工艺的开发工作	(161)

IGU/B6—85	甲醇制调峰煤气.....	(166)
IGU/B7—85	法国盖克斯地下煤气化的研究和试验.....	(172)
IGU/B8—85	生物料的热气化—美国燃气技术研究所的更新气法.....	(175)
IGU/B51—85	世界上第一家采用焦炉煤气转换成代用天然气工艺的商业性 规模工厂的建造与运行.....	(183)
IGU/B52—85	鲁尔100中试装置—高压固定床煤气化试验概述.....	(190)
IGU/B53—85	硷性电解法工业生产氢的发展与展望	(193)
IGU/C—85	燃气输送委员会报告	
(1)	C I 海底输气管线分会报告.....	(199)
(01)	C II 大燃气量计量分会报告.....	(206)
(21)	C III 燃气输送系统性能比数分会报告.....	(211)
IGU/C1—85	输气系统监控技术的探讨.....	(213)
IGU/C2—85	现代控制和通讯技术提高天然气供应系统的可靠性.....	(216)
IGU/C3—85	气液两相输送的经济及技术问题	(220)
IGU/C4—85	保证压缩机设备安全和有效地运行	(224)
IGU/C5—85	高压煤气管道运行中的安全技术问题	(229)
IGU/C6—85	深水管道维修装置的开发.....	(234)
IGU/C7—85	使用中管道的焊接和修理	(237)
IGU/C8—85	英国煤气管道防腐工作的进展	(243)
IGU/C9—85	丹麦天然气输送系统质量保证系统的研制与实施	(246)
IGU/C10—85	西西伯利亚大型天然气输送系统的主要设计和工程建设的方案	(252)
IGU/C51—85	输气管道的堵塞技术	(257)
IGU/C52—85	计算机技术在天然气输送管线设计中的应用.....	(260)
IGU/C53—85	在现代的地方自治社会中进行管线规划.....	(264)
IGU/C54—85	调压站的噪音控制.....	(267)
IGU/D—85	燃气分配委员会报告	
(77)	第一部分 配气系统施工机械化问题.....	(270)
(88)	第二部分 户内安装工作的组织.....	(272)
(88)	附录: 新的管道修理技术的研究及应用	(281)
(89)	第三部分 聚乙烯管在配气系统中的应用.....	(283)
	第四部分 电子技术在配气系统中的应用.....	(286)
(89)	第五部分 配气管网的远程控制.....	(291)
IGU/D1—85	加大中压管道尺寸贮存天然气向城市供气	(294)
IGU/D2—85	哥本哈根州天然气分配系统的供气安全标准	(298)
IGU/D3—85	大规模管网分析——介绍西柏林煤气分配系统	(302)
IGU/D4—85	电子式流量计算系统——煤气计量技术的新一代	(308)
IGU/D5—85	计算机系统用于图档记录	(314)
IGU/D6—85	输气管道泄漏时煤气在土壤中运动情况	(319)
IGU/D7—85	城市煤气故障排除	(323)

IGU/D8—85	聚乙烯管用作中压配气管道	(325)
IGU/D9—85	雷达探测管道定位仪	(327)
IGU/D10—85	管沟挖出土方和马路沥青废块的回收利用	(331)
IGU/D52—85	硬质聚乙烯管道在1.0MPa配气管网中的应用与研究	(334)
IGU/D53—85	深挖地下市政工程对配气管道的影响	(338)

IGU/A-85 天然气生产、加工和 地下储存委员会报告

报告人 A委员会主席 [加] T.E. 吉尔勒扎克
AI分会主席 [荷] C.P.M. 冯德波斯特
AII分会主席 [法] J. 都茵
AIII分会主席 [意] E. 亨金

译者 翁以钧 刘庆东

校者 唐本善 翁开庆

本报告主要介绍1982到1985年三年中国际煤气联盟 (IGU) A 委员会 (天然气生产、加工和地下储存委员会) 及其下属三个分会对煤气工业中有关科技问题的研究成果。

A 委员会各成员通过交换情报资料, 就与天然气和凝析气田的开发和运行、干天然气和湿天然气的加工处理、利用地质构造储存天然气等相关的技术经济问题进行了联合研究。

A I 天然气集气与调节分会报告

本分会对含硫天然气处理装置硫产物放散的控制和集气系统中的液体控制两个课题进行了研究。研究过程中征集了各成员单位的意见。

一、含硫天然气处理装置硫产物放散的控制

(研究负责人: [加] E. 威克特)

1. 含硫天然气的加工

从五十年代初开始, 在欧洲、亚洲和北美发现了许多含硫天然气层。为了使含硫天然气合乎使用要求, 必须进行脱硫处理, 其中主要有 H_2S , 也有少量的氧硫化碳(COS)、二硫化碳(CS_2)和硫醇(RSH)。如果含硫量值得回收, 则可在一个改进的克劳斯工段中将这一些硫的化合物转化成元素硫。由于三级克劳斯装置的转化率最高为97%, 须附加一段“尾气吸收(TGCU)”法对克劳斯尾气进行处理。含硫天然气处理装置出来的硫

如果不以元素形态或其它形态加以回收, 则通常以 SO_2 形态放散至大气之中。

含硫天然气加工工艺中, 控制硫产物向大气的放散通常有三个阶段: 从含硫的天然气混合物中分离出 H_2S 和其它硫化物 (脱硫), 在改进的克劳斯工艺中将 H_2S 转化为硫, 以及用TGCU工艺进一步提高硫的转化率。

2. 大气中 SO_2 和 H_2S 的限量

在过去十年间全世界都关注酸雨的影响, 于是在许多国家制订了严格的大气中 SO_2 和 H_2S 的限度。这就促使一些大型含硫天然气处理装置进一步改进了回收技术, 装设TGCU设备。参加本项课题研究的各国规定的大气中 H_2S 和 SO_2 限度如表1所示。

各国政府限制工业装置向大气中放散气体并非仅规定了 SO_2 和 H_2S 的限量, 其它的限制还有日排放总量, 或工厂烟囱废气中

SO₂的百万分数。

表1 大气中SO₂和H₂S浓度标准
截至1983年12月

国家、州或省	SO ₂ 和H ₂ S限制量 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	24小时平均量		年平均量	
	SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S
1. 奥地利 (4~10月) (11~3月)	—	—	50	—
	—	—	100	—
2. 加拿大	300	5	50	—
—阿尔伯塔省	150	4	30	—
3. 联邦德国	—	—	60/140	—
4. 法国	340	—	—	—
5. 意大利	250	40	80	—
6. 荷兰	75/250	2.5	—	—
7. 美国	380	—	80	—
—新墨西哥州	270	—	50	—
—德克萨斯州	380	—	80	—
—怀俄明州	270	—	50	—

3. 现有技术的回顾

(1) 含硫天然气的脱硫

世界上生产的大部分天然气最终都是要燃烧，产生热量供给家庭和工业，驱动发电机，以及一些国家少量用于开动车辆。因为燃烧后的产物排至大气中，那么控制硫化物向大气排放就应从脱硫工艺开始。许多脱硫工艺已相当陈旧，它们是为了减少人工制气中H₂S和SO₂组分而研究开发的。随着五十年代初北美和欧洲对天然气需求的增加，并由于发现了含硫的天然气层，脱硫工艺就转而应用于含硫天然气。本报告只研讨那些确已用于含硫天然气工业上的工艺方法。

大量的脱硫方法都使用某一种胺，而处理只含很少浓度的H₂S的含硫天然气时则使用一些其它工艺。这样的天然气用这种工艺脱硫比用胺类工艺要经济得多。

① 间歇法

用于含有小于0.08% (800ppm) H₂S的含硫天然气。脱除H₂S用的化合物在过程中因化学反应而被消耗。当大部分化合物被

消耗时，反应器就要停止工作，进行清洗并更换新鲜化合物。这些工艺有海绵铁法、化学脱硫法、以及新近开发的浓浆法。废化学剂通常采取埋入土中或坑里的方式进行处理，这样间歇法从含硫天然气中脱除的硫就不致排入大气中。

② 再生(吸附/解吸)法

全世界大多数含硫天然气是利用与含有化学或物理溶媒的液体接触来进行脱硫的。溶剂在加压与适宜温度下吸收H₂S。溶剂再生是在相反的压力和温度状态下完成的，即降低溶剂的压力与升高温度，通常达到溶剂的沸点。这些溶剂对CO₂也有亲合力，因此所有的酸性气体(H₂S和CO₂)同时从天然气中脱除。

这种工艺的设备对所有各种溶剂都很相似，基本上包括一个进口分离器、一个接触塔或吸收塔、一个解吸塔或再生塔、高压泵、热交换器和溶液冷却器。天然气经过进口分离器是为了分离出夹带的液体，如冷凝水或烃类。经分离器后，含硫天然气进入吸收塔底部，而在塔顶部出去，吸收塔可能采用填充塔或板式塔。

吸收剂加压至与吸收塔压力相同，用泵在塔顶附近打进塔内。由于两种液体是逆流通过直立吸收塔的，所以接触良好，在气液两相进行传质。富液从塔底移去，它含有H₂S和CO₂酸性气体组分。富液与再生后的液体经过换热后输入到再生器的顶部。吸收塔在表压500千帕至7兆帕之间操作，而再生器则经常是在100千帕至200千帕之间操作。溶剂再生后被冷却并用泵打回吸收塔。释放出的酸性气体或用管道送至废气燃烧烟囱或送至克劳斯硫回收装置，经在吸收塔中与溶剂接触后天然气在H₂S和CO₂含量、H₂S/CO₂的比率、重烃或芳香烃含量、COS、CS₂和RSH含量等方面有了变化。

对于天然气脱硫用的溶剂的性能要求如下：

- 必须达到要求的天然气纯度；
- 烃类的吸收应很低或没有；
- 溶剂蒸气压力要低以减少损耗；
- 不致发生不可逆反应；
- 溶剂具有高的热稳定性以防止分子热分解；
- 解除产物要容易清除；
- 单位体积循环溶液对酸性气体吸收量要高；
- 再生或解吸所需热量少；
- 溶液无腐蚀性；
- 在吸收塔或解吸塔中溶液不起泡；
- 在确定状态下要具有选择性脱除 H_2S 的能力；
- 溶剂须价廉并易得。

遗憾的是，尚无一种溶液具备上述所有全部性能，因此在处理含硫天然气时必需选择与该气特点相匹配的溶剂，以达到用最少的成本获得所要求气体纯度的目的。

吸附/解吸法可分为化学法和物理吸收法两种类型。

天然气脱硫处理时实际所用的化学溶剂都是五种胺碱中的一种。这些溶剂在吸收塔内在操作压力和温度下与酸性气体进行化学反应。在再生器内相反的压力温度状态下，化学反应逆向进行而将酸性气体自溶液中解吸出来。

在这种情况下常使用的两种伯胺是单乙醇胺(MEA)和二甘醇胺(DGA)。在含硫天然气处理中广泛使用的仲胺有二乙醇胺(DEA)和二异丙醇胺(DIPA)。已见于文献报导的有一种叔胺甲基二乙醇胺(MDEA)在煤气处理中获得专门的用途，即选择性地吸收天然气中的 H_2S 而将大部分 CO_2 留在天然气中。

胺和 H_2S 之间的反应是简单的质子交换反应，并且反应速度很快，而与 CO_2 的反应要复杂的多。伯胺和仲胺与 H_2S 的反应速度与它们和 CO_2 的反应速度差异不大。然而叔

胺与 H_2S 的反应速度则比与 CO_2 快得多。正是由于这个反应速率的差异，使MDEA能有选择地吸收 H_2S 。其结果是克劳斯制硫工段输送了富 H_2S 原料气，提高了硫的回收而减少了所需设备。

物理吸收剂对酸性气体有较大的亲和力而不发生化学反应。最简单和最充足的物理吸收 H_2S 和 CO_2 的溶剂是水。然而在单位体积循环水中的 H_2S 和 CO_2 溶解量要低于其它物理溶剂，因此已不再使用水来做吸收溶剂了。当酸性气体浓度高时，即分压高时，采用物理吸收溶剂才是经济适用的，因为酸性气体进入溶液的量与其分压成正比。物理吸收工艺的缺点之一是它们还吸收较重的烃类。当酸性气体供给回收硫装置时这就成为一个问题。

已经使用的天然气脱硫物理吸收法是联合化学公司的Selexol法和壳牌公司的Sulfinol法。Selexol工艺用的溶剂是聚乙二醇二甲醚；Sulfinol工艺用的溶液是约40%的二异丙醇胺(DIPA)，40%的硫磺和20%的水的混合物。其它的物理溶剂，在文献中多有报导，但在含硫天然气加工上尚未见有效应用。

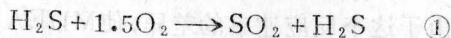
(2) 改良克劳斯法的硫的转换

① 方法说明

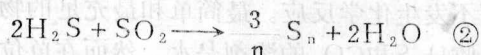
当从大量含硫天然气中脱硫时，把分离出来的 H_2S 转化为元素硫才更为经济。90年前在英国即已实现从 H_2S 转化为硫的方法，以其发明人克劳斯(Claus)命名。他在一个装有催化剂的大燃烧反应器内燃烧 H_2S ，产生了元素硫。接着1937年德国法宾宁杜斯特里(I.G.Farbenindustrie)进行改进，将燃烧阶段与催化反应阶段分开，回收燃烧阶段后的余热。现称该法为“改良克劳斯工艺”。

1953年甘逊(B.W.Gamsen)和埃尔金斯(R.H.Elkins)发表了从 H_2S 生成硫的热力学的论文。 H_2S 转换成元素硫的化学过程由两个反应阶段实现。第一步，1/3的

H₂S与空气燃烧生成SO₂和水蒸汽:



这一反应是在反应炉的燃烧区(火焰区域)发生的。第一个反应出现后紧接着出现第二个反应,即H₂S和SO₂反应生成硫和水蒸汽:



第二个反应是一个平衡反应,这意味着它不能100%地进行完全。图1是H₂S转化为S的热平衡图,它规定了在反应①中加入空气的正确数量,以便为反应②产生相应化学当量的SO₂。

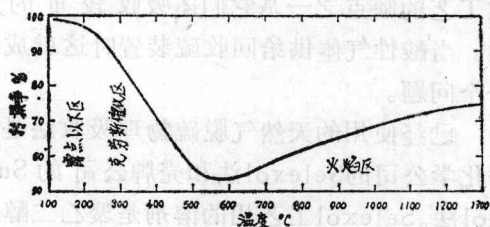


图1 H₂S转换成S的热平衡

在改良克劳斯工艺中,要把从含硫天然气加工阶段分离出的酸性气体送入一个克劳斯反应炉。然后将空气导入反应炉,以准确的比例按反应①将1/3的H₂S转换成SO₂。理论上这个反应是强烈放热的反应。根据图1,约有稍低于70%数量的H₂S在反应炉中转化成硫。反应炉出来的气体进行冷却,以便冷凝分离出新生成的硫。当冷却气中冷凝的硫分离完成以后,气体再被加热至约300℃,通入催化转换器,在器内继续进行反应。冷却、分离硫、再加热和通过后面的催化阶段去进一步反应,在克劳斯工段里这一系列过程可能要要进行二至四次。当然,增加步骤越多,操作费用以及投资也越高。实际操作中发现采用两个至三个催化转换器可获最佳效益。

② 影响回收的因素

克劳斯反应要求进入脱硫设备的酸性气

体中的1/3H₂S和空气燃烧生成SO₂。SO₂然后和剩下2/3的H₂S结合,生成硫。为此,很显然需要精密控制加入反应炉中的空气量,以确保不多不少正好使1/3的H₂S转为SO₂。监视H₂S/SO₂的比值靠对焚烧前克劳斯尾气的抽样检查。在最现代化的克劳斯装置中装有H₂S/SO₂自动分析仪和空气控制器。

因为供给制硫装置的酸性气体来自天然气各个脱硫工艺,所以酸性气体混合物中不仅含有H₂S和CO₂,而且还可能含有水、烃类、COS、CS₂和溶剂蒸气各种杂质。所有这些杂质对克劳斯反应都有不利影响。CO₂降低反应炉的最高火焰温度,因此减弱了硫的燃烧转换。水是反应的一个生成物,如果在入料气体中有大量的水,将会多少妨碍克劳斯反应向右进行。烃类燃烧时需要空气,因此稀释了克劳斯反应物并在克劳斯法过程中需要更大的设备。烃类还可以污染催化剂。COS和CS₂难以转化成硫并从而降低了硫的回收效率。溶剂蒸气可以明显地使硫催化剂活性下降。因此供给制硫工段的原料酸性气体必须尽可能保持纯净以尽可能提高克劳斯转换效率。

克劳斯回收工艺装备中的第一个设备是克劳斯反应室或反应炉。为使反应①和②进行完全,必须使空气和酸性气体在最末一个燃烧器的前端最大限度地混合好。反应室本身通常是衬砌耐火砖的隧道式窑。如果原料气中H₂S含量超过70%,那么在反应炉中能达到的温度就会超过1200℃。如果酸性气体中H₂S含量很少,反应温度将大大降低。为了保留反应室里的热并将其供给混合过程,反应炉窑火道内长度的1/3至2/3左右设置了格子砖墙。另外,对于贫H₂S气,在反应炉内的停留时间应比富H₂S气要长。图2给出了一个反应炉内火焰转换随停留时间和CO₂浓度增加而变化的定性示意图表。一般来讲大部分设计停留时间在0.6至1秒之间,依进料的质量而定。

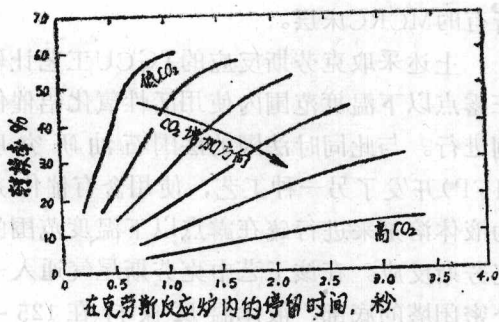


图2 反应炉内 CO_2 浓度对转换的影响

反应炉后面的催化转化器通常是二至三个，使用活性氧化铝催化剂，每克催化剂具有大的活性表面。新催化剂的活性是高的，但随着时间推移，由于积碳，或由于硫蚀会破坏活性表面，减弱了活性。对于富 H_2S 气通常可在几年内保持高的催化活性。当制硫原料气中 H_2S 对 CO_2 的比低于1:1时，催化剂活性下降加快，需要再生或经常更换。

根据克劳斯原料气中 H_2S 对 CO_2 的不同比率，在制硫厂开发了两种工艺流程。在一次通过法中，全部酸性气体与适当数量的空气一齐通过反应炉。在分流通过法中，只有1/3的酸气通过反应炉与空气燃烧。出炉的气体与另外2/3旁流酸气汇合，然后联合进入第一个转换器的上游段。在两种方法中，每两个转换段之间的酸性气体均须冷却至大约 $150\text{--}160^\circ\text{C}$ ，以便冷凝与移出生成的硫。然而在气流进入转换段之前必须重新加热至约 $260\text{--}320^\circ\text{C}$ 。采用设在管线上的燃烧器燃烧一些克劳斯装置原料酸气来进行再加热，或用热交换方法进行再加热，或从反应炉出来的热气中分流出一部分来进行再加热。在采用热气旁流方法的再加热系统中，控制空气与酸气的比例比较简单些。有时在两级转换之间使用聚凝器，以便清洗出尽可能多的液体硫滴，促使克劳斯反应尽可能向右方进行。

在改良克劳斯回收装置中不可能达到

H_2S 100%以硫的形式回收。如前所指，克劳斯工段中原料酸气的 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 组成比例如果是1:1或再多一些时回收可以达到97%，如采用三级转换装置则回收可略多一些。如果所需要的回收量超过三级克劳斯装置所能达到的回收能力，则通常只限于采用两级转换，后面再加上一段尾气洗涤工艺。

(3) 尾气洗涤工艺

① 尾气洗涤的要求

从改良克劳斯装置引出进入尾气处理工段前端的尾气中通常硫的含量约为装置前酸气中硫的3%至8%。尾气处理工段的总生产率是很小的，用管道把尾气送至焚化炉加入空气和燃料气将全部硫化物转换成 SO_2 ，尾气被加热到 650°C 左右。然后，燃烧后的气体通过工厂的高烟囱排至大气中。由于 SO_2 造成世界范围的酸雨问题，许多国家规定了工业排放 SO_2 的限制数量。因为克劳斯法最大的回收率在97%至98%的范围内，就需要进一步增设工艺过程使回收率达98%至99.5%，甚至更多。然而当回收追求的目标接近100%时，工艺过程的投资按指数关系增长。在大多数情况下额外回收硫的量是不足以抵消增加的尾气洗涤过程的操作费用的。只能回收较少的投资费用，这部分的投资相当于甚至超过前面的克劳斯装置的投资。

② 亚露点工艺

如图1所指出，在克劳斯转换器阶段的克劳斯反应的温度范围是 $230\text{--}350^\circ\text{C}$ 。在此温度及催化转换器压力下，硫呈蒸气状态。图1还指出在 $120\text{--}180^\circ\text{C}$ 温度范围内 H_2S 和 SO_2 反应完成的程度较高。在这一温度区域内硫呈液相即低于其露点。这样可以知道如果制硫装置的气体冷却至低于硫的露点然后通过催化剂床，可以使转换达到较高的程度。这就是各种亚露点TGCU工艺建立的原则。由于形成的硫是液相，它吸附在催化剂上，因此催化剂床必须频繁地加热到硫的露点以上以便使硫释吸出来，催化剂得以再生。

这些干式工艺中最早的一种叫Sulfreen法,是六十年代后期由法国和联邦德国联合开发的,在法国由SNPA开发,使用氧化铝催化剂,在联邦德国由鲁奇公司开发,用活性碳催化剂。第一家工厂建在法国的拉克,1970年开工,拥有日处理量为1200吨的克劳斯装置尾气处理工段。最初的尾气洗涤装置试验活性碳和活性氧化铝催化剂。随后在加拿大的工厂用活性氧化铝催化剂。一个TGCU工段通常有2或3个催化剂床,其中一个进行再生而余下的在130至160℃温度下进行吸附。

在这个温度范围内转换进行得比较完全,这是因为清除生成的硫采用了硫吸附在催化剂上的方式,因而促进了反应进一步向右转化。床层的再生是用酸性气体加热床层至硫的露点以上来完成的,然后酸气再经冷却,回到吸附过程。为了催化剂再生,用一台鼓风机去循环酸性气体。总回收率(克劳斯与Sulfreen)在98.5%至99.5%范围之内。

另一种在硫的露点以下进行克劳斯反应的尾气洗涤工艺是美国石油公司(AMOCO)的“冷床吸附”工艺(CBA)。在该法中两个催化转化器相加构成一个两段克劳斯装置。操作方式是经过克劳斯法中的两个转换阶段后,气体冷至125—150℃范围之内,然后在去焚化炉之前先经一个CBA床,当一个催化剂床进行吸附时,另一个床用从克劳斯装置来的热气进行再生,不需要鼓风机。当进行吸附的床层吸满了硫的时候,另一个再生好的床层投入吸附过程。在这种方式中这两个尾气洗涤床在吸收与再生之间交替更换。一个4床的Claus/CBA装置用质量好的酸气($\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 为1:1或更好)时回收率可以达到99%以上。

第二种亚露点TGCU工艺是由矿物及化学资源公司(MCRC)开发的。这种工艺将利用克劳斯装置并使最后两个催化床交替在

露点以下和以上操作。全部克劳斯尾气通过所有的MCRC床层。

上述采取克劳斯反应的TGCU工艺让硫在露点以下温度范围内使用活性氧化铝催化剂进行。与此同时法国的法国石油研究所(IFP)开发了另一种工艺,使用含有催化剂的液体溶剂来进行硫在露点以下温度范围的克劳斯反应。在该工艺中克劳斯尾气通入一个密闭塔的底部,液体温度保持在125—135℃间。当气体通过液体时 H_2S 与 SO_2 之间进行的克劳斯反应形成了硫,液态的硫滴落至塔底,硫仅微溶于溶液,它从塔底分离回收。

③ 转换工艺

许多工艺是将克劳斯装置尾气中的硫化物或全部氧化成 SO_2 ,或还原成 H_2S 。随后对生成的 H_2S 或 SO_2 有显著不同的两类加工方法,在一些情况下是回收元素硫,而另外情况下则是制成其他硫化物。当前曾提出过许多种这类工艺方法,实际却没有哪一种被安装在含硫天然气处理厂中使用。

有一种已获得相当程度成功的工艺,这就是壳牌公司克劳斯废气加工法(SCOT),是七十年代初由荷兰的皇家谢尔(Shell)实验室开发的。该工艺中将制硫尾气加热到约300℃,使它在有催化剂条件下与氢反应。所有硫化物如 SO_2 、 COS 、 CS_2 和硫都被转化成 H_2S 。然后将混合气体冷却,在吸收塔内用烷基胺进行逆流洗涤。随后将富液送去再生,过程中的释放气以循环管道送到克劳斯装置的前端进口。离开SCOT吸收塔的气体只含200—500ppm的 H_2S ,然后用管道送至焚烧炉,在炉内 H_2S 转换为 SO_2 ,气流经高烟囱排至大气。总回收率可达99.4—99.8%。

除了回收元素硫以外,还有一些回收其他化合物的转换工艺。其中有一种是法国的国家石油公司(SNPA)和丹麦的托普索公司(TOPSOE)开发的。1965年在法国的拉克

(Lacq) 采用SNPA—TOPSOE工艺, 建设了一座日产1000吨的克劳斯装置。该法把克劳斯尾气进一步净化再转化成硫酸。另一种工艺是美国沿海州际公司(CSG)开发的, 装设在怀俄明州科罗拉多的州际煤气公司开设的一个克劳斯装置中, 该法将克劳斯尾气转化为元素硫产品以外的其它适销产品。它生产出化肥、硫代硫酸铵。对于产品已有现成市场的情况, 这样的工艺才有实际意义, 不然还是回收能够长期储存的硫为宜。

4. 现代技术的应用

在过去30年中在加拿大的阿尔伯塔省发现了大量的含硫天然气。为了把天然气投入市场, 就必须建立含硫天然气的加工和硫的回收工厂。在含硫天然气分布在大面积地域的地理条件下, 要在气井附近建立许多这种工厂。阿尔伯塔省能源储备管理局要求提出精确的天然气分析, 生产图表, 工厂生产平衡和回收等方面的报告, 就能够利用有关数据对选用哪些适用的现代技术和成果进行分析, 并得出可信的精确数据。所提供的数据是针对1983年阿尔伯塔工厂的, 设想同样的技术和成果在有丰富含硫天然气源的其他国家应用可能也是合理的。

(1) 天然气脱硫装置

在加拿大西部的阿尔伯塔省约有160个装置加工处理含硫天然气; 天然气含 H_2S 从几个ppm到超过50%。处理含微硫天然气的间歇工艺普遍采用海绵铁法, 有25个这种的装置。约有90个装置用溶剂处理含硫天然气, 酸性气体是采用焚烧处理的, 每日数量从半吨到少于10吨不等。其中45个装置用DEA作溶剂, 31个用MEA, 5个用Solfinol, 4个用DGA, 余下的用Sepasolve, Q-Sol和MDEA。

人们感到兴趣的是, 有那么多处理低浓度酸气的装置是使用DEA的。在这种情况下, DEA的优点是溶剂稳定性好, 操作简单和无严重腐蚀。

除了上面提到的装置之外, 有47个装置处理含有大量 H_2S 的天然气, 装备了硫回收工段, 其中24个用DEA作脱硫剂, 13个用MEA, 9个用Solfinol和1个用Selexol。

(2) 改良克劳斯装置

在阿尔伯塔回收硫的47个装置中, 23个有一个克劳斯系统, 24个有2个或更多系列。只有9个主要生产硫的工厂装备有TGCU工段。

硫的生产量范围自10吨/日至3400吨/日。当 H_2S 与 CO_2 比降至1:2以下时, 大部分改良克劳斯装置采用的是分流式操作。许多装置已生产了70年, 有两个装置生产已超过30年。

(3) 尾气洗涤装置

在阿尔伯塔装有TGCU设备的9个厂家中, 5家有Sulfreen装置, 2家有CBA装置, 1家有MCRC装置, 1家有SCOT装置。这9家中有2家在1983年开工, 其中1家装备Sulfreen工艺, 1家装备MCRC工艺。它们都是新建的处理含硫天然气装置, 另外, 现有1家工厂有CBA装置。从这里可以看出目前在阿尔伯塔应用的TGCU的方法, 仍然还是亚露点工艺中的某一种。

(4) 含硫天然气工厂中硫的全回收

可以看到, 有三种类型的含硫天然气处理装置把硫化物排至大气中: 排放全部硫的含微硫天然气处理装置、装设改良克劳斯装置的以及进一步装设TGCU装置的。在阿尔伯塔, 1983年内生产及回收的统计数字见表2。

表2 加拿大阿尔伯塔1983年硫的生产和回收统计数据摘要

	生产的硫 吨	排空的硫 吨	平均回收率 %
90个装置无硫回收	—	14000	0.0
38个装置无TGCU	1548628	58414	96.4
9个装置有TGCU	3575029	51588	98.6
总	5123657	124002	97.6

大部分成员国提不出类似的统计资料。

从能够提出的资料中说明,美国的实践和经验与在阿尔伯塔的相似。在意大利的两家含硫天然气处理装置中,一家硫的回收率达90%,以硫酸的形式来回收;而第二家的含硫量不值得回收。在联邦德国不设TGCU的装置回收率在97%以上;而四个有TGCU的装置中,两个硫回收率约99%,两个在99.5%以上。在奥地利的两个含硫天然气处理装置中,一个装有克劳斯装置,硫回收率达96.4%。法国拉克含硫天然气联合企业在1983年回收硫1653633吨,它使用克劳斯加Sulfreen工艺,硫回收率达到99%。

5 克劳斯装置和TGCU设施的费用

改良克劳斯装置和TGCU设施的费用首先取决于硫的设计入口量,其次是硫回收率和酸性气体的质量(H_2S/CO_2 比率)。

图3表示当硫的设计入口量为500吨/日时,酸性气体质量和要求回收率对硫回收装置费用的影响。从图中可以了解到,最佳酸气组成,即 H_2S/CO_2 为4:1或更好些时,工厂费用最低。一座2级克劳斯装置和3级克劳斯装置之间费用大约相差15%,但硫回收率从95.3%提高到97.3%,提高得最多。

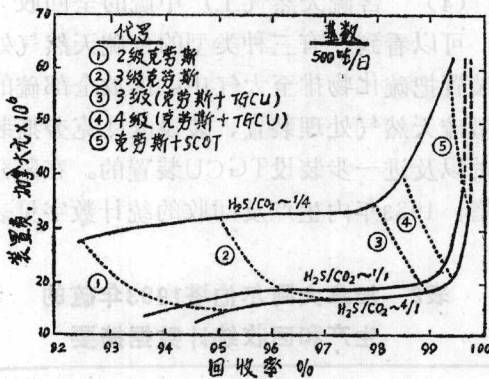


图3 各种硫回收工艺的费用与回收率及酸性气体质量的关系

图3指出制硫装置的进气如果是劣质酸性气体的要建立双系统,如是优质酸气体的,则建单系统即可。图中所列是根据加拿大阿

尔伯塔省日处理量为500吨的硫回收装置的数据,以1984年加拿大元计。按照十分之六增减原则可利用图3来估计日产100吨到1000吨装置的费用。但对单系列设备而能力低于350吨/日的劣质酸气处理装置进行预算费用的评估时,则需要进一步调整。

从图3可以看出采用亚露点TGCU工艺(MCRC, CBA, Sulfreen)时,其硫回收率要比采用传统的3级克劳斯装置高出10—30%,而硫化物的排放量则可减少60%以上。然而,当采用转换类型的TGCU法时,其费用和提高回收率之间的关系,则情况完全不同。这一点在表3中阐明,其数据取自图3中 H_2S/CO_2 比为1:1时的数字。

表3 用增加回收设备的方式提高硫回收率时费用的增长
设备类型: 500 t/d

	2级	3级	3床	4床	克劳斯
	克劳斯	克劳斯	克劳斯+TGCU	克劳斯+TGCU	+SCOT
费用,千加拿大元	1500	18000	20000	24000	38000
增长费用,千加元	15000	3000	2000	4000	14000
硫回收率, %	94.2	96.2	98.8	99.3	99.7
硫回收量, t/d	471.0	481.0	494.0	496.5	488.5
增加的硫回收量t/d	471.0	10.0	13.0	2.5	2.0
增加的硫回收量的费用千加拿大元/t/d	31.8	300	153.8	1600	7000

从以上比较看出,为了减少含硫天然气硫排放量,以最终要求达到100%回收率为目标,所增加的费用是很大的。

6 新的发展

(1) 天然气脱硫

含硫天然气加工的新的发展是强调在吸收塔内与吸收 CO_2 相比优先吸收 H_2S 。法国煤气公司在1978年曾将一个胺回收装置改建

为MDEA装置。法国还有其它几个装置曾进行了类似的改建,或新建了这种工艺的装置。加拿大最近曾有一座工厂改用MDEA,奥地利已计划对一座含硫天然气处理装置进行类似的改建。在一座改良克劳斯装置的吸收段内优先吸收 H_2S ,其主要优点是将 CO_2 的稀释效果减至最低,因此提高了硫回收率,从而减小了设备的尺寸,增大了设备能力。第二个优点是设备能够节省。这是由于回收的酸气量小了,所需循环溶剂量也减少了,同时再生阶段耗用的热量也减少了。可以用增加溶液中胺碱浓度的类似方法来达到节能的效果。但增加溶液中化学溶剂的浓度同时增加了溶液的腐蚀性。因此,现在使用了新发展的耐硫腐蚀抑制剂,将容许在溶液中使用较高浓度的胺碱。这将减少泵和溶液再生所需要的能量。

(2) 改良克劳斯装置

在传统的克劳斯装置中,看不到有任何新的改革。对于发生在反应炉和转化床的化学过程则有了较深和完善的了解。原料气中杂质对克劳斯转换的影响方面的研究结果是大家所熟知的。采用新品种的溶液来富集克劳斯装置的酸性气体中的 H_2S ,这方面的技术改进在前文中已经提到了。大多数克劳斯装置已经使用了控制 H_2S/SO_2 比例的高级仪器设备。人们认识了高活性催化剂的重要性,生产操作中多数装置保证对催化剂活性的监控,掌握催化剂的再生或更换以保持其活性。美国和法国正在研究开发高回收率的催化剂。

(3) 尾气洗涤

近来的革新重点放在将TGCU装置与克劳斯装置紧密地结合在一起考虑。在CBA以及MCRC流程中目前的最佳方案仅需要一次克劳斯转换后设两个亚露点TGCU转换器。对于回收水平达到98.5%时,这将大大降低所需的投资费用以及操作费用。然而即使有更多数量的反应床,克劳斯反应的硫回收率

实际上仍然限于99.5%以下。为促进反应进行完全,Amoco公司公布了CBA工艺最近的革新,包括一个加氢阶段和一个深冷阶段,因此克劳斯反应中的其它产品亦即水,从尾气中分离出去。在确立CBA转化床入口 H_2S 和 SO_2 的最佳比例之后,据称回收率可达到99.75%以上。

目前亚露点工艺中,硫回收率限制在99.5%以下,其它的工艺(如:SCOT法,Beaven尾气法或Wellman Lord法)现在已经可达到99.5%以上。然而,这些工艺方法在建厂和操作方面的费用均比亚露点TGCU工艺大。但是,将来如果要求工业更加严格限制排放 SO_2 时,这些工艺将派上更大的用场。

7 总结

① 有许多可以脱除天然气中 H_2S 的工艺方法。主要是用胺碱类物质来脱除 H_2S 。

② 克劳斯硫回收装置的设计经改进后,如果进料气是优质酸性气,则回收率可达97%以上。然而对于规模大的硫回收装置,这种回收水平并不能满足现行硫排放限度与环境大气标准要求。

③ 从七十年代前期起已经对尾气洗涤技术进行了一些革新,以便符合更严格的空气质量管理规程。

④ TGCU工艺将克劳斯反应延展至硫的露点以下范围,比克劳斯装置建造费用约增加10—30%,而与克劳斯装置比较可减少硫的排放水平60%以上。

⑤ 亚露点TGCU装置硫的总回收率可达98—99.5%,依供硫回收装置的酸性气体质量和克劳斯转换的级数不同有所不同。

⑥ 为使总硫回收率达到99.5%以上,必须在进一步加工之前,经过TGCU工艺处理,它把尾气中所有硫化物气体(不论是 H_2S 或是 SO_2)都进行转化。TGCU工艺的费用等于或大于它所连接的克劳斯装置的费用。

⑦ 世界范围对酸雨的注意，促使许多政府制定就硫化物排放而言越来越严格的空气质量标准。这种状态在继之而来的年代里将继续存在。

二、天然气集气系统中液体控制的进一步研究

(研究负责人: [荷] L. 奥林奇
[联邦德国] F. 冯特拉姆)

1. 两相流动设计准则

因为所要研究的与输送天然气有关，所以我们仅限定研究天然气的两相流动问题，即流经管道的是大量的天然气和相对说来较少的液体。

为了说明两相流动的管道，必须预先假定：整个管线上的压差 ΔP ；在管线内有液相阻滞；在某些情况下，在管线内有瞬时不稳流动变化。

计算所需要的最重要基础数据是：进口压力和温度；最低的可允许出口压力；在不同温度和压力下的气体和液体的密度和粘度；不同温度和压力下液体的生成量；最小与最大的气体允许流量；管线纵剖面高度；包括可能从井内带入管线的液体的液体流量；必要时注入的二甘醇流量。

当管线较长时要求管线计算的精确度增加了。在这种情况下，对管线的瞬间流量变化的深刻了解也就更重要了。

一般地说，在下述情况下，减小了管线中 ΔP 和液体阻滞值的准确性：管线装设在丘陵地带时；除了天然气和液烃以外，水或乙二醇在管线中的流动（三相流动）；需要进行瞬时两相流动计算时。

一般所知计算 ΔP 和管内滞留液体阻碍的方法都是以实验数据为基础的，而实验是在大气压力下及小口径管路条件下进行的。

某些方法有理论基础，但其物理模型是高度简化了的并不完全符合实际情况。

(1) 两相管道中压力降的预测

表1A 在两相管线中压力降的预测(答案评介)

国 家	选择的计算方法 (对水平与倾斜管线)	选择有关方法的理由
加 拿 大	Oliemans (用于凝析天然气) Dukler (用于粗气)	该法相当精确，无收敛误差
英 国	Mukherjee-Brill	与在封闭管线中较低液体负荷的现场试验数据相当吻合。是一种与流态有关的计算方法。
美 国	Weymouth公式，对集气管效率为0.9，对干管效率为1.06	适用于液体小于1.35升/m ³ 天然气的管线。
联邦德国	在两相流动的管线上不计算压力降	未接触这项问题
荷 兰	Gasunie相关法	其它方法不适于荷兰的实际情况

表1B 方案提出者的试验方法

国 家	试 验 方 法
加 拿 大	a. 现场试验 b. 环路低压试验(Calgary大学)
英 国	a. 在 $\phi 37.5$ 管道系统中，进行气体操作压力至8bar的试验，对所有倾斜角度均可分析研究 b. 现场试验
荷 兰	12英寸试验环路(压力范围35—60 bar，长度500米)

不同压降计算方法的精度		
计 算 方 法	精 度	来 源
Oliemans Dukler (1964)	误差 $\geq 15\%$ 有时更大	加拿大
Mukherjee-Brill Oliemans Dukler Dukler-Eaton Beggs-Brill	可能在预测值以下 可能在预测值以下 高度保守 高度保守 预测值以下	英 国 英 国 英 国 英 国 英 国
Beggs-Brill	大部超过预测值，特别是在高压和低滞留量情况下	荷 兰
Taitel-Dukler Dukler (AGA手册)	太低 ($\leq$ 系数2) 过高	荷 兰 荷 兰

此部分研究涉及:

- 最佳计算方法;
- 选择的理由;
- 计算方法创始人的试验装置;
- ΔP 计算的精确度。

在表1A和表1B中对各个成员国提出的上述问题的答案进行了评介。

(2) 两相管道中液体滞留的预测

这部分的研究涉及:

- 计算方法的优选;
- 计算的精度。

对以上问题答案的评介见表2。

表2 管道中液体滞留的计算

国家	优选的计算方法
加拿大	Eaton
英国	Mukherjee-Brill
美国	未提供计算方法
荷兰	Gasunie相关法

滞留量计算方法的精度

方法	精度	来源
Eaton	误差 $\geq \pm 15\%$	加拿大
Mukherjee-Brill	误差 10%	英国
Dukler-Baton	好	英国
Beggs-Brill	超过预测值	英国
Beggs-Brill	相关角度优于 Beggs-Brill	英国
(Palmer)		
Mukherjee-Brill	预测值以下	荷兰
Beggs-Brill	大部分超过预测值	荷兰
Eaton	误差高达系数2	荷兰
Chawla	大大超过预测值(系数30)	荷兰
Taitel-Dukler	太高	荷兰

(3) 两相流动瞬时值计算

加拿大、英国和荷兰提供了两相流动预测瞬时值的资料。

通过把瞬时现象当做一连串的稳定状态的分析已获得有限的成绩。对有关计算清扫过程和随之的收集沉积物设备的尺寸,可进行计算得出恰当的结果。对于瞬时值的问题须有一段相对长的时期来进行工作探讨。

英国使用的方法:模型使用Scoggins方

法(Tulsa大学流体流动课题)。假定是恒温流体(采用一个平均的流动温度)。假定 ΔP 的稳定状态与相关滞留是有效的。分别利用“润滑重油”模型或全组份模型来模拟热力学工作状况。

荷兰使用的方法:在一个12英寸试验环路上进行双相瞬时流动试验。假定恒温流动来进行计算模型。使用了“平衡力”的方法。从天然气的化合物组分中计算出冷凝生成物。对于大多数瞬时流量值的计算,沿各管线凝析液的生成量是按假定天然气和液体组成沿整条管道内不变而进行计算的。

(4) 两相流动的研究

在欧洲有四个高压两相流体试验环路在运行之中,用以检验已知各种类型有关方面的数据以及进行基础研究。

表3 IGU成员进行的双相流动研究

国家	当前的研究	计划研究
加拿大	Calgary大学进行的	对三相流动液体滞留计量气-液的仪表(计划由Calgary大学判定,但项目尚未确定)
英国	收集并比较已发表与未发表的数据 为有要求的公司研究计算机模型。	继续收集和比较数据,并且发展计算机模型。 出现容器事故时,对安全放散系统中两相流动的评价。
美国	各公司和大学各自独立地进行各种研究课题。例如: Tulsa大学: 基础研究, AGA: 全规模管路试验项目(1983年完成, 1984年得出资料)	
荷兰	利用12英寸试验环路结果进行基础研究	正在讨论

试验的环路有:

法国(Toulouse): 有一个120米长,

6英寸的试验环路用于水平和倾斜的试验。

挪威(Trondheim): 有一个400米长, 水平的8英寸试验环路, 带有一个40米高的垂直管段。

英国: 有一个8英寸环路, 用于水平和倾斜的管道试验(业主人是壳牌公司)。

荷兰: 有一个500米长, 12英寸试验环路, 它是水平装置且带有可供选择的非水平管段(横穿水域时)。

(5) 两相流体研究的讨论

大多数国家对两相流动范围的研究大部分不是由煤气公司进行的, 而是由石油及天然气生产公司以及大学来进行的。这些公司和研究所大多数均未参加国际煤气联盟的工作。

这大概说明了在这方面研究中, 从许多问题的答案中并未发现多少新的进展的原因。

对加拿大、英国和荷兰关于管路中压降及液体滞留的不同计算方法观点的比较中, 可得出相当有趣的结论。

似乎对于大部分预测方法都是较满意的。然而, 其中一些方法观点上似乎是矛盾的(如Beggs与Brill的压降计算)。

当然, 必须要注意到: 英国和加拿大的结论主要来自现场试验得出的数据, 这些数据是在有限的条件下获得的(气体流量、液体流量、压力等), 而荷兰的结论则来自在12英寸试验环路上所进行的大量各种不同条件的分析。

因为一个关联式通常只适于一个特有的条件, 这就说明了为什么有时结论是不同的。

2. 沉积物尺寸的预测

在一个两相流体管道中, 当气体速度降低到一定数值时, 可能形成沉积物(该值取决于气体压力, 管道直径和气/液比)。

(1) 研究结果

沉积物尺寸的预测方法如下:

Machado, Gregory—Scott, Schmidt (Tulsa), Dukler, Hubbard, Japrasert Brill (沉积物尺寸的对数正态分布)。

只有荷兰曾对沉积物尺寸预测方法做过一些试验工作。他们建议不采用 Gregory-Scott法, 而在文献中又几乎没有可用作评价沉积物预测方法的资料。

给沉淀物收集器定尺寸主要根据下述各点: a. 因流量增加产生液体沉积物; b. 因清扫产生的液体沉积物, 与进行清扫频率有关; c. 经验与判断。

似乎尚无任何一个成员国对沉积物尺寸预测进行过专门的研究。

在美国, 下述各研究所正在进行预测沉积物流动特性的研究: Tulsa大学; 俄亥俄州沃伦斯维尔市的俄亥俄标准石油公司(Sohic); 休斯敦大学的多克(Doker)博士。

在加拿大Calgary大学已进行沉积物流动研究。

(2) 讨论和结论

对于两相流动管路中不规则沉积物的体积与频率的预测对煤气公司说来显然是“未知领域”。事实是: 回答调查表的提问时几乎提不出任何数据可用以评价在文献中发现的预测沉积物的方法。各成员国也没有研究计划。

3. 气液分离器

气液分离器在天然气采集系统中是基本的组成部分。如: 井口分离器; 处理装置、加压站或计量站等上游的进口分离器; 烃露点装置的冷却分离器。

分离器型式有: 筛网垫, 叶片式分离器, 多管式旋风分离器, 单管分离器, 重力装置(液滴捕集器)。

间歇分离装置有气体分离塔。

一般分离器制造厂家常常缺乏全规模的高压试验设备, 对他们的产品也不进行在使用条件下的试验。

(1) 分离器的类型和尺寸的选择