

含硫气田水闪蒸气处理工艺评述

宋彬¹ 李静² 高晓根¹

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 中国石油西南油气田公司川中油气矿

摘 要 含硫气田水闪蒸气中含有 H₂S 等恶臭气体,需进行安全有效处置后才能排放,对于现有的几种处理工艺(碱液吸收、胺液吸收、液相氧化还原脱硫及干法脱硫技术)尚缺乏系统的对比分析,因而在一定程度上限制了技术的进步和推广。为此,对含硫气田水闪蒸气的来源、组成、排放特点及其控制工艺等进行了分析,探究含硫气田水闪蒸气处理的可行途径,重点从工艺原理、技术路线和适用性等方面针对当前主要的闪蒸气脱硫工艺展开评述,分析、对比了各种技术的特点和适用范围,根据潜硫量的大小对处理工艺进行了推荐,提出了技术发展的方向和建议。研究表明:①气田水闪蒸气具有含硫化氢浓度高、瞬时流量大、日均潜硫量低和压力低等特性,对其处理应满足国家标准 GB/T 14554—1993 中 H₂S 的排放要求;②上述几种闪蒸气处理技术各有优缺点:非再生胺液吸收工艺简单、投资较低、运行成本高、净化度低,干法脱硫工艺较简单、生产稳定、投资较高,液相氧化还原脱硫工艺适应潜硫量范围广、净化度高,但工艺复杂、投资高、稳定性较差;③含硫气田水闪蒸气处理应首选有组织达标排放,潜硫量在 10 kg/d 以内建议采用干法或胺液吸收工艺,潜硫量超过 10 kg/d 建议采用液相氧化还原吸收工艺。结论认为,应进一步探索气田水闪蒸气气质、气量和气速的准确变化规律,以支撑工业设计,并使装置向橇装化、标准化、模块化和自动化方向发展;同时引进增压回收和其他行业低压气体处理新技术,以完善技术体系。

关键词 含硫气田水 闪蒸气 H₂S 处理技术 脱硫 恶臭 碱液吸收 胺液吸收 液相氧化还原脱硫 干法脱硫

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2018.10.015

Technology of flash gas treatment in sour water of sulfur-bearing gas fields

Song Bin¹, Li Jing² & Gao Xiaogen¹

(1. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610213, China; 2. Chuanzhong Division of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Suining, Sichuan 629000, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 38, ISSUE 10, pp.107-113, 10/25/2018. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The water flash steam in sulfur-bearing gas field contains odorous gases (e.g. H₂S), so it cannot be discharged until it is disposed safely and effectively. So far, however, existing flash gas treatment technologies (alkali absorption, amine liquid absorption, liquid phase oxidation-reduction desulfurization and dry desulfurization) have not been compared and analyzed systematically, so in a way, their progress and application are restricted. In this paper, the sources, components, discharge characteristics and control technology of flash gas from gas-field sour water were analyzed, and the feasible methods to treat the flash gas were explored. Currently main desulfurization processes used for flash gas were mainly described from the aspects of technical principle, technical route and adaptability. The characteristics and applicable range of various desulfurization technologies were analyzed and compared. The treatment technologies were recommended according to sulfur throughput. Finally, the development direction and suggestions on these technologies were put forward. And the following research results were obtained. First, the flash gas from gas-field sour water is characterized by high sulfur content, high instantaneous flow rate, low average sulfur throughput per day and low pressure, and its disposal shall meet the H₂S emission requirements stipulated in GB/T 14554-1993. Second, each treatment technology for flash gas has its own advantages and disadvantages. The non-renewable amine liquid absorption method is technically simple with lower investment, but its operation cost is high and its purification degree is low. Dry desulfurization technology is simple and stable, but its investment is higher. The liquid phase oxidation-reduction desulfurization method is technically complex with high investment and poor stability. Third, the up-to-standard organized emission is the first choice for the disposal of flash gas from gas-field sour water. It is recommended to adopt the dry desulfurization method or the amine liquid adsorption method when the sulfur throughput is lower than 10 kg/d, and to adopt the liquid phase oxidation-reduction absorption method when the sulfur throughput is higher than 10 kg/d. In conclusion, it is necessary to further explore the exact change rules of quality, volume and velocity of flash gas from gas field water so as to support the industrial design. In addition, the devices shall be developed to be skid mounted, standard, modular and automatic. Furthermore, it is necessary to introduce the boosting recovery and the advanced lower pressure treatment technologies of other industries so as to complete the technological system.

Keywords: Gas-field sour water; Flash gas; H₂S; Treatment technology; Desulfurization; Odor; Alkali absorption; Amine liquid absorption; Liquid phase oxidation-reduction desulfurization; Dry desulfurization

作者简介: 宋彬, 1967 年生, 高级工程师; 现任中国石油西南油气田公司天然气研究院副院长, 主要从事天然气储运、处理方面的研究与管理工作。地址: (610213) 四川省成都市天府新区华阳街道天研路 218 号。ORCID: 0000-0002-4115-2145。E-mail: songb@petrochina.com.cn

0 引言

我国拥有丰富的天然气资源^[1], 常规天然气地质资源量达到 $52 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 但其中三分之一以上为含硫天然气^[2]。含硫天然气是国内天然气生产构成中极其重要的组成部分, 长期占有较高的市场份额^[3]。四川盆地含硫气井分布广, 每年产生大量的含硫气田水, 中国石油西南油气田公司 2017 年气田水量超过 $180 \times 10^4 \text{ m}^3$, 其中 50% 以上为含硫气田水。

作为含硫气田开采的伴生产物, 含硫气田水尤其是含硫闪蒸气体的安全有效处置将对气田生产有着重要的意义。含硫气田水闪蒸气曾通过自然扩散和有组织方式直接排放, 随着环保要求的日趋严格和处理技术的进步, 现基本实现了密闭储存、处理, 处理方式包括焚烧和物理化学处理等。然而近年来采用的新技术、新工艺的技术特点、适用范围、现场应用效果等问题一直困扰着现场管理和生产人员。为此, 针对含硫气田水闪蒸气的来源、组成、排放特点及其控制工艺展开了分析, 结合具体案例进行了技术、经济对比, 对当前含硫气田水闪蒸气处理技术的工艺原理、技术路线、适应性和未来技术的发展方向等进行了初步分析和探讨。

1 含硫气田水闪蒸气的来源、特点及排放控制目标

在含硫气田的开采过程中, 井口采出的高压含硫天然气经气液分离得到的含硫气田水先存储于站内的气田水罐, 再拉运或转输至回注站或处理站, 典型流程如图 1 所示。

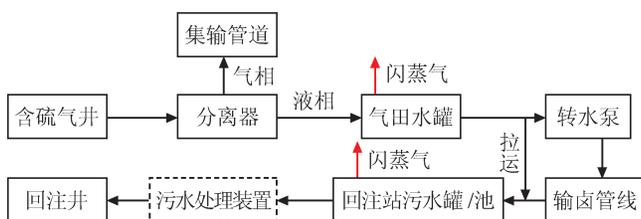


图 1 川渝典型含硫气田水处理系统图

含硫气田水从高压分离器到达接近常压的气田水罐以及输送到达新的罐或池中, 由于液面饱和蒸气压下降, 会闪蒸出一部分溶解在气田水中的 H_2S 、 CO_2 、烃类及有机硫等气体^[4], 合称为闪蒸气, 该气体具有易燃、易爆、有毒及具有恶臭气味等特征, 若不进行处理, 不仅会对大气环境造成污染, 还会影响站场员工和周边民众的健康, 甚至威胁人身安全。

由于气田水罐的非连续进水及不定期转水, 含硫气田水闪蒸气具有以下特点:

1) 闪蒸气中的 H_2S 为主要恶臭因素, 其含量可到达其他恶臭物质的百倍甚至千倍量级以上。

2) 闪蒸气中的 H_2S 有高浓度、低流量、低潜流量的特点, H_2S 的质量浓度可高达 300 g/m^3 , 潜流量则大多在 30 kg/d 以下。

3) 气田水闪蒸气中的 H_2S 浓度和流量波动变化, 分离器排水时存在瞬时 H_2S 高浓度和较高流量, 排水结束一段时间后维持稳定。

4) 闪蒸气的压力波动变化, 分离器排水时压力最大 (略高于常压), 排水结束后逐渐趋于稳定, 气田水罐向外转水时压力逐渐下降, 直至负压 (和转水速度有关), 转水结束后压力逐渐恢复。

5) 由于气田水罐转水形成负压倒吸进入空气, 因此, 排水结束后的一段时间内闪蒸气中可能含有氧气。

含硫气田水闪蒸气的排放首先应满足中华人民共和国国家职业卫生标准 GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分 化学有害因素》^[5] 中对 H_2S 排放的规定, 虽然站场周边 H_2S 的质量浓度并未达到职业接触限值 10 mg/m^3 , 由于 H_2S 的嗅阈值较低 ($2.3 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$), 即使极少量的 H_2S 气体进入大气环境, 也能被感觉到恶臭, 闻到恶臭气味时 H_2S 浓度可能低于职业接触限值^[6], 因此, 含硫气田水闪蒸气的排放应主要考虑恶臭污染物排放标准的限制。发达国家从 20 世纪 50 年代开始重视对恶臭气体污染的研究, 并制定了恶臭气体的测定、评价和控制等一系列法规。我国于 1993 年颁布了国家标准 GB/T 14554—1993《恶臭污染物排放标准》^[7], 制定了 H_2S 等恶臭污染物的排放浓度限值。GB/T 14554—1993 中对没有排气筒或排气筒高度低于 15 m 的排放源视为 H_2S 无组织排放, 厂界质量浓度值指标应满足表 1 要求。

表 1 恶臭排放标准对 H_2S 无组织排放的要求表 mg/m^3

控制项目	一级	二级		三级	
		新改扩建	现有	新改扩建	现有
H_2S	0.03	0.06	0.1	0.32	0.6

而对于 H_2S 有组织排放, 则应满足表 2 的要求。

2 含硫气田水闪蒸气处理工艺评价分析

2.1 含硫气田水闪蒸气处理工艺技术分析

含硫气田水闪蒸气处理的目标是根据 GB/T

表 2 恶臭排放标准对 H₂S 有组织排放的要求表

项目	数 值									
排气筒高度 / m	15	20	25	30	35	40	60	80	100	120
H ₂ S 排放量 / (kg·h ⁻¹)	0.33	0.58	0.9	1.3	1.8	2.3	5.2	9.3	14	21

14554—1993《恶臭污染物排放标准》的要求，减少 H₂S 气体的排放量和落地浓度，从而减小 H₂S 气体对地面的影响程度。一方面，可以通过脱除闪蒸气中 H₂S 的方式实现，如采取各种物理、化学、生物手段对闪蒸气进行处理；另一方面，也可以根据标准的要求达到有组织排放。此外，最为环保的方式是将闪蒸气进行回收利用，以避免其他处理方式导致的二次污染，如采用增压机将气田水闪蒸气增压后混入气井天然气管线^[8]，该工艺简单，除臭效果好，无附加污染物，但能耗较高，投资和维护成本高，由于闪蒸气含硫量高且流量不稳定，增压机选型较为困难，因此具有一定的局限性^[9]。

在处理工艺上，H₂S 等恶臭气体处理方法一般是经过物理、化学和生物等作用，使气体物质结构发生改变，从而消除恶臭，常见处理方法有燃烧法、氧化法、吸收法、吸附法、光催化降解法和生物法等^[10-14]。其定义、适用范围及特点如表 3 所示，6 种处理方法各有优缺点，选择哪种工艺主要依据恶臭物质的性质、浓度、处理量、卫生要求和经济情况等因素，在实践中也常将几种方法结合使用，以达到更好的除臭效果。当前根据气田水闪蒸气的特性开发的主流脱硫除臭处理方式主要有碱液吸收、胺液吸收、液相氧化还原和干法脱硫 4 种工艺。表 4 给出了 4 种处理方式的工艺原理、应用情况和优缺点对比。

4 种气田水闪蒸气脱硫除臭方法比较如表 5 所示。

2.2 技术、经济对比

为体现闪蒸气处理工艺的适应性，结合川渝含硫气田水闪蒸气潜硫量的规律，分别选择 5 kg/d 和 20 kg/d 作为潜硫量的上、下限进行技术经济比选。两种规模含硫气田水闪蒸气处理站场工况如表 6 所示。由于碱液吸收工艺现场实践存在诸多无法解决的问题，因此只对 3 种在用工艺进行技术经济对比，结果如表 7、8 所示。

2.3 适用性分析

从表 6~8 可以看出，上述方案各有利弊。从工艺复杂性来看，干法脱硫工艺和非再生胺液吸收工艺简单；从操作稳定性看，干法脱硫更为简单、稳定；从技术经济来看，由于胺液脱硫的高共吸率和低硫容，因此胺液方式运行成本远高于其他两种，当潜硫量为 5 kg/d 时，干法脱硫装置较胺液吸收和液相氧化还原装置的投资成本和运行成本更低。随着潜硫量的增大，干法脱硫装置的操作成本较液相氧化还原装置增加得更多。

3 种方式处理后均会产生废弃物，液相氧化还原脱硫技术产生的固废相对较少，且有进一步形成产品的可能，潜硫量越大，技术经济优势越大。从处理的难易程度来看，胺液吸收后的溶液在运输过程中

表 3 不同恶臭气体处理方法对比表

处理方法	定义	适用范围	特点
燃烧法	通过强氧化反应降解可燃性恶臭物质的方法	适用于高浓度、小气量的可燃性恶臭物质的处理	分解效率高，但设备易腐蚀，消耗燃料，成本高，处理过程中可能生成二次污染物
氧化法	利用氧化剂氧化恶臭物质的方法	适用于中、低浓度恶臭气体的处理	处理效率高，但需要氧化剂，处理费用高
吸收法	用溶剂吸收臭气中的恶臭物质从而使气体脱臭的方法	适用于高、中浓度的恶臭气体	处理流量大，工艺成熟，但处理效率不高，消耗吸收剂，污染物仅由气相转移到液相
吸附法	利用吸附剂吸附去除恶臭气体中恶臭物质的方法	适用于低浓度、高净化要求的恶臭气体	可处理多组分恶臭气体，处理效率高
光催化降解法	在紫外线照射下，光催化剂被活化，使 H ₂ S 分解转化	适用于低浓度、小气量的恶臭物质的处理	可快速消除恶臭的影响，降解效果较好
生物法	利用微生物降解恶臭物质而使气体脱臭的方法	适用于可生物降解的水溶性恶臭物质的去除	脱除效率高，处理装置简单，处理成本低廉，运行维护容易，可避免二次污染

表 4 含硫气田水闪蒸气 4 种脱硫工艺原理和优缺点对比表

工艺名称	主要原理和反应	优点	缺点	应用情况
碱液吸收脱硫	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{NaHS}$ CO ₂ 的共吸收： $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$	1) 反应速度快 2) 运行可靠，耐冲击负荷强 3) 可间歇工作，工作方式灵活	1) 产生液体废弃物 2) 存在 CO ₂ 共吸消耗 3) 反应产物易饱和析出形成堵塞物 4) NaOH 为危险化学品	川渝气田曾建成投用装置 10 余套，脱硫效果好，目前大部分装置由于设计缺陷、堵塞、操作复杂和药剂更换频繁等停用
液相氧化还原脱硫	吸收反应： $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- = \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + \text{H}^+$ 再生反应： $2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	1) 工艺简单、结构紧凑 2) 吸收、再生速度快，操作弹性大，脱除效率高 3) 溶液系统可再生	1) 不稳定的气相及液固两相的溶液体系运行可能导致装置的堵塞和分离困难等问题 2) 循环泵、风机连续运转使得能耗偏高 3) 硫磺品质不高导致的处置困难等	该方法在川渝气田已有 6 套装置建成投用，脱硫效果好，较好地解决了站场的恶臭问题。但装置运行过程中存在硫堵、憋压等问题，运行平稳性不足
胺液吸收脱硫	$2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} = (\text{RNH}_3)_2\text{S}$ $(\text{RNH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{RNH}_3\text{HS}$ CO ₂ 的共吸收： $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$ $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{RNH}_3\text{HCO}_3$ $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 = \text{RNHCOONH}_3\text{R}$	1) 工艺简单、结构紧凑 2) 溶液不属于危险化学品，便于运输和使用 3) 转动设备少、操作简单	1) 硫容较低 2) 存在 CO ₂ 共吸收，溶液消耗大 3) 反应速度相对较慢，反应后的净化气 H ₂ S 含量偏高，净化度不高 4) 产生废液量大 5) 形成堵塞物堵塞管道设备	目前川渝气田有简易胺液吸收装置 3 套，喷淋吸收装置 1 套，经检测，喷淋吸收效果较好，简易吸收装置脱硫后净化气 H ₂ S 质量浓度约为 300 mg/m ³ ，但由于气量小，净化气通过有组织放散管排放，较好地解决了站场的恶臭问题
干法脱硫	脱硫反应： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ 氧气存在时： $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$	1) 工艺简单，设备少 2) 净化度高，操作简单 3) 适用压力范围宽，易于维护，可实现无人值守 4) 对 CO ₂ 不形成共吸	1) 硫容不高 2) 废脱硫剂处理困难，带来新的环保问题 3) 闪蒸气含氧会使脱硫剂再生发热	用于低潜硫量天然气脱硫，技术成熟，应用广，气田水闪蒸气的干法脱硫已完成初步试验

表 5 气田水闪蒸气 4 种脱硫方法的比较表

项目	碱液吸收	胺液吸收	液相氧化还原	干法除臭
工艺复杂性	较简单	简单(如要再生则复杂)	较复杂	简单
操作稳定性	操作步骤相对复杂且较不稳定，入口管阀易堵塞；气田水罐压力负压后会导致溶液倒吸	装置较为简单、稳定，但净化度较低；气田水罐压力负压后会导致溶液倒吸；溶液更换不及时会导致堵塞	装置操作复杂，易堵塞停产；气田水罐压力负压后会导致溶液倒吸	操作相对简单稳定；压力波动影响小；反应放热，若催化剂与氧气反应可能导致局部热量积聚
安全环保合规性	原料氢氧化钠和反应生成的硫化钠均属危化品，其购买、运输、储存、处置均需要有合规资质	溶液再生实施困难	液体可循环使用，产生液体硫磺属危险废物	产生的废剂为一般工业固废
投资费用	低	低	高	较高
运行消耗	定期更换药剂	定期更换药剂	定期更换药剂，定期排放清理硫磺	定期更换脱硫剂
净化度	较高	较低	高	高
占地面积	可橇装，占地较小	可橇装，占地较小	可橇装，占地大	可橇装，占地较大

表 6 两种规模含硫气田水闪蒸气处理工艺条件表

规模	气田水规模 / ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	闪蒸气潜硫设计规模 / ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)	闪蒸气压力 / MPa	闪蒸气 CO_2 质量流量 / ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)
A 规模气田水处理站	6	5	0.1	5
B 规模气田水处理站	25	20	0.1	20

表 7 A 规模含硫气田水闪蒸气处理工艺技术对比表

技术名称	流程复杂性	操作稳定性	净化度	装置 相对投资	日相对 运行成本	装置占地	三废情况
胺液除臭	简单 (如要再生则复杂)	装置较为稳定	较低	60%	100%	3.0 m×2.5 m	废胺液约 120 kg/d
液相氧化还原除臭	复杂	装置操作复杂, 易堵塞停产	高	100%	51%	6.0 m×3.0 m	硫磺废渣约 8 kg/d
干法除臭	简单	操作相对简单稳定	高	80%	42%	5.0 m×2.5 m	废脱硫剂废渣约 35 kg/d

表 8 B 规模含硫气田水闪蒸气处理工艺技术对比表

技术名称	流程复杂性	操作稳定性	净化度	装置 相对投资	日相对 运行成本	装置占地	三废情况
胺液除臭	简单 (如要再生则复杂)	装置较为稳定	较低	50%	100%	5.0 m×2.5 m	废胺液约 470 kg/d
液相氧化还原除臭	复杂	装置操作复杂, 易堵塞停产	高	100%	33%	6.0 m×5.0 m	硫磺废渣约 30 kg/d
干法脱硫除臭	简单	操作相对简单稳定	高	80%	43%	6.0 m×3.0 m	废脱硫剂废渣约 135 kg/d

可能解析出 H_2S 气体。干法脱硫废剂处理可交由有环保资质的专业公司回收处理^[15]，胺液脱硫形成的废液目前由溶液提供的厂家进行回收处置，若该技术形成规模，则可考虑集中建厂再生回收溶液和硫磺，不足之处是产生的废液较多，且存在运输风险。

因此，根据各技术的特点和已投用装置的投资、运行、维修成本及现场应用情况等，对 3 种处理方式较为经济、实用的适用范围及优化建议进行了初步探索，结果如表 9 所示。

3 技术发展探索

3.1 亟待解决的技术问题

根据气田的生产规律，由于水量波动，闪蒸气潜硫量可能在短时间内成倍突增，需要工艺有较大的适应性，同时，当前气田水罐顶部压力接近常压，当转水速度较快时，可能导致罐顶负压，从而倒吸空气进入罐中，形成易爆炸混合气体。对于干法脱

表 9 含硫气田水闪蒸气脱硫工艺适用范围及优化建议表

工艺名称	适用范围	技术改进建议
液相氧化还原脱硫	潜硫量大于等于 10 kg/d，不受二氧化碳含量的限制，但要求潜硫量尽量稳定	1) 为避免气田水罐转水时形成负压导致溶液回流，建议气田水罐采用正压操作 2) 工艺设计优化，提高自动化水平，提高装置的稳定性
胺液吸收脱硫	潜硫量小于 10 kg/d，潜硫量、二氧化碳含量越小越好，能适用于含少量有机硫闪蒸气的处理	1) 多级吸收或增设喷淋，提高吸收效率 2) 为避免气田水罐转水时形成负压导致溶液回流以及氧气进入，建议气田水罐采用正压操作
干法脱硫	潜硫量小于 10 kg/d，无二氧化碳限制，且不受潜硫量波动的限制	1) 增设阻火器 2) 为避免气田水罐转水时形成负压导致氧气进入发热，建议气田水罐采用正压操作 3) 多塔串联提高硫容

硫工艺,在氧气存在的条件下进行再生,可在一定程度上增大硫容^[16],但也存在急剧放热的安全风险,而溶液吸收类工艺亦会有溶液倒吸堵塞管道及影响装置正常运行风险。若气田水罐采用微正压操作,保证转水过程中仍维持微正压,则可避免以上风险,且由于表面压力增大,闪蒸气潜硫量会有所减少。

此外,进一步摸清气田水闪蒸气中硫化氢和有机硫等恶臭物质浓度和气量随井口产气工况、气田水罐液位及闪蒸周期内不同时间等的变化规律也是当前技术发展中亟待解决的问题之一,其结果将直接影响到处理工艺的选择和处理装置的设计。

3.2 工艺发展方向预测

就目前各技术的初步应用情况来看,液相氧化还原工艺和胺液吸收均适合于气田水闪蒸气的处置,但现有处置装置由于对闪蒸气气质、气量的变化规律未能全面考虑,加之装置设计上存在一些不足,运行效果有待提高,工艺装置有待进一步完善,尤其是胺液吸收工艺的净化效果有待提高并实现环保达标验证。

溶液吸收的工艺发展方向在于寻找高硫容、高选择性、可再生、低能耗的脱硫溶剂,目前液相氧化还原工艺是较为成熟和理想的工艺。干法脱硫工艺理论上对于处理小潜硫量气田水闪蒸气具有较大优势,能够应对产水量波动导致的瞬时潜硫超标工况(其他两种工艺则稍差),但如何防止空气吸入带来的超温问题还需进行研究并通过现场试验。

从含硫气田水闪蒸气处理技术的分析比较来看,各种技术各有优缺点,其使用阶段和适用范围不同,目前技术运用尚不完全成熟,适用范围界限仍模糊不清,缺乏对闪蒸气的气质气量变化规律的充分把握,需进一步对各种处理技术进行技术本身的研究和完善,并对其适用范围进行界定。由于目前含硫气田站场管理在向自动化、信息化和无人化方向发展,且大部分天然气井开采进入中后期产水量会明显增加,这就要求闪蒸气的处理装置建设周期短、易安装、易搬迁、核心设备易更换且能适应无人值守的要求。

3.3 其他新工艺推荐

油气田对于小气量、低压力的天然气和原油挥发气的回收和增压处理,有采用引射技术的报道^[17-19],引射技术应用于气田水闪蒸气的处理,主要是利用站场或井口高压气体作为引射动力,将闪蒸气进行引射升压外输,从而实现闪蒸气不在站内排放的目的。建议开展增压类技术应用于含硫气田水闪蒸气回收

的评价和开发研究。此外,随着技术的发展,可将其他领域低压气体的处理技术引进到含硫气田水闪蒸气处理领域中进行试用,以丰富技术体系。

4 结论和建议

1) 由于含硫气田水闪蒸气中含有有毒有害气体,对闪蒸气进行处理非常有必要,含硫气田水产、储、输等过程应首先做到密闭;气田水闪蒸气中的 H_2S 浓度和流量波动变化,呈现高含硫量、高瞬时流量、低日均潜硫量和低压力特性,闪蒸气的处理排放应满足GB/T 14554—1993《恶臭污染物排放标准》中 H_2S 的排放要求。

2) 目前,闪蒸气处理方式各有其适用场合和优缺点,从技术经济比较来看,非再生胺液吸收工艺简单,投资较低,但运行成本高且净化度相对更低;干法脱硫工艺亦较为简单,稳定,但投资稍高;液相氧化还原吸收工艺相对复杂,溶液消耗少,但投资高且稳定性稍差;3种工艺均需考虑废剂的处置并应避免气田水罐转水时形成负压对装置运行的影响。

3) 含硫气田水闪蒸气处理应优先选择有组织达标排放,对于有组织达标排放不能满足环保要求或实施难度大的站场逐步实施闪蒸气处理方式,潜硫量 10 kg/d 以内的闪蒸气建议采用干法或胺液吸收工艺脱硫, 10 kg/d 以上潜硫量则采用液相氧化还原吸收工艺,低 CO_2 含量的闪蒸气还可考虑碱液吸收工艺。

4) 应进一步探索气田水闪蒸气气质、气量和气速的准确变化规律,以支撑工业设计,完善工艺技术装置,同时考虑引入增压回收和其他领域低压气体处理工艺进行试用,并将处理装置向橇装化、标准化、模块化和自动化发展。

参 考 文 献

- [1] 马新华. 天然气与能源革命——以川渝地区为例[J]. 天然气工业, 2017, 37(1): 1-8.
Ma Xinhua. Natural gas and energy revolution: A case study of Sichuan-Chongqing gas province[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(1): 1-8.
- [2] 陈康良. 我国天然气净化工艺的现状与展望[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(增刊1): 25-26.
Chen Gengliang. Purification technology of natural gas in China[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2002, 31(S1): 25-26.
- [3] 宋彬, 李金金, 龙晓达. 天然气净化厂尾气 SO_2 排放治理工艺探讨[J]. 天然气工业, 2017, 37(1): 137-144.

- Song Bin, Li Jinjin & Long Xiaoda. Treatment of tail gas SO₂ emitted from natural gas purification plants[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(1): 137-144.
- [4] 戴万能, 高晓根, 计维安, 肖黄飞, 刘启聪. 含硫气田恶臭硫化物性质及阈值研究[J]. 石油与天然气, 2015, 33(6): 83-89. Dai Wanneng, Gao Xiaogen, Ji We'an, Xiao Huangfei & Liu Qicong. Study on properties and threshold limit values of odor sulfides in sour gas fields[J]. Natural Gas and Oil, 2015, 33(6): 83-89.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分 化学有害因素: GBZ 2.1—2007[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007. Ministry of Health of the PRC. Occupational exposure limits for hazardous agents in the workplace Part 1 Chemical hazardous agents: GBZ 2.1-2007[S]. Beijing: People's Medical Publishing House of China, 2007.
- [6] 戴万能, 石磊, 刘文祝, 袁晔, 高晓根. 含硫气田恶臭气体阈值与恶臭强度关系研究[J]. 化工环保, 2016(1): 106-109. Dai Wanneng, Shi Lei, Liu Wenzhu, Yuan Ye & Gao Xiaogen. Study on the relationship between odor intensity and odor threshold limits in sour gas fields[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016(1): 106-109.
- [7] 国家环境保护局. 恶臭污染物排放标准: GB/T 14554—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994. State Environmental Protection Administration. Emission standards for odor pollutants: GB/T 14554-1993[S]. Beijing: Standard Press of China, 1994.
- [8] 肖芳, 周波, 刘静, 朱巍. 高含 H₂S 气田水及闪蒸气处理新技术探讨[J]. 天然气与石油, 2013, 31(5): 94-96. Xiao Fang, Zhou Bo, Liu Jing & Zhu Wei. New technology for treating high H₂S produced water and flash gas[J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(5): 94-96.
- [9] 童富良, 张永红. 含硫气田水处置探讨[J]. 天然气与石油, 2008, 26(1): 61-63. Tong Fuliang & Zhang Yonghong. Discussion on water treatment of sour gas field[J]. Natural Gas and Oil, 2008, 26(1): 61-63.
- [10] 马兴冠, 马莹. 含硫恶臭气体处理方法的研究进展[J]. 辽宁化工, 2011, 40(3): 249-251. Ma Xingguan & Ma Ying. Research progress in treatment methods of sulfur-containing odor gas[J]. Liaoning Chemical Industry, 2011, 40(3): 249-251.
- [11] 邹凯旋, 张勇强. 恶臭污染现状与处理技术[J]. 现代农业科技, 2007(11): 203-205. Zou Kaixuan & Zhang Yongqiang. Odor pollution status and treatment technology[J]. Modern Agricultural Science Technology, 2007(11): 203-205.
- [12] Stasinakis AS. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review[J]. Global NEST Journal, 2008, 10(3): 376-385.
- [13] 董晓清, 张钊彬, 邵培兵. 污水处理厂臭气污染控制技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(14): 4388-4390. Dong Xiaqing, Zhang Zhaobin & Shao Peibing. Research progress on the treatment of odor in municipal wastewater treatment plants[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(14): 4388-4390.
- [14] Burgess JE, Parsons SA & Stuetz RM. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: A review[J]. Biotechnology Advances, 2001, 19(1): 35-63.
- [15] 迟振新, 孙冬月, 刘晶. 氧化铁脱硫剂再生回收方法研究[C]//全国固体废物处理技术与综合利用论坛, 2010-07-23, 青岛. 中国能源环境科技协会, 2010: 68-70. Ci Zhenxin, Sun Dongyue & Liu Jing. Study on regeneration and recovery method of iron oxide desulfurizer[C]//Forum on Solid Waste Treatment Technology and Comprehensive Utilization, 23-24 July 2010, Qingdao, Shandong, China. China Energy Environment Technology Association, 2010: 68-70.
- [16] 贺恩云, 樊惠玲, 王小玲, 王龙江, 李叶, 黄冠. 氧化铁常温脱硫研究综述[J]. 天然气化工, 2014, 39(5): 70-74. He Enyun, Fan Huiling, Wang Xiaoling, Wang Longjiang, Li Ye & Huang Guan. A review on studies of ambient temperature ferric oxide desulfurizers[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2014, 39(5): 70-74.
- [17] 石志敏, 武茂芹, 史德平. 气体喷射器在天然气处理系统的应用[J]. 石油石化节能, 2013(1): 29-30. Shi Zhimin, Wu Maoqin & Shi Deping. Application of gas ejector in natural gas processing system[J]. Energy Conservation in Petroleum & Petrochemical Industry, 2013(1): 29-30.
- [18] 胡锦, 陈宇波, 曾文. 引射器在气田上的应用[J]. 天然气与石油, 2008, 26(3): 59-62. Hu Jin, Chen Yubo & Zeng Wen. Application of injector in natural gas field[J]. Natural Gas and Oil, 2008, 26(3): 59-62.
- [19] 金良安, 刘学武, 李志义, 张明虎. 利用喷射器回收原油挥发气的装置及其应用实例[J]. 机械工程学报, 2003, 39(4): 155-158. Jin Liang'an, Liu Xuewu, Li Zhiyi & Zhang Minghu. Device to recover crude-volatilizing gas by ejector and its application value[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(4): 155-158.

(修改回稿日期 2018-08-15 编辑 何明)