

天然气脱硫脱碳溶液消泡剂的 筛选与应用

石会龙*, 刘焕荣, 史德青, 张会敏, 姚媛媛

(中国石油大学胜利学院化学工程学院, 山东 东营 257100)

摘要:在对天然气脱硫脱碳溶液发泡原因分析的基础上,采用发泡管实验装置,以泡沫层高度 h 和消泡时间 t 为评价指标,对比分析了不同类型消泡剂的消泡能力,筛选出了合适消泡剂DF-2,并考察了消泡剂添加量、MDEA浓度、溶液温度、再生次数及FeS杂质含量等因素对DF-2消泡剂消泡性能的影响。实验结果表明,DF-2消泡剂可以有效预防天然气脱硫脱碳溶液的发泡现象,合适添加量为质量分数0.9%;当醇胺溶液中MDEA体积分数为50%、溶液温度为30℃时,经过多次再生使用后,DF-2消泡剂仍然可以使胺液满足泡沫层高度 $h < 5$ cm、消泡时间 $t < 10$ s的行业标准;工业中试结果也证明,消泡剂DF-2可以有效预防MDEA醇胺溶液的发泡现象,有利于醇胺溶液早日实现工业化应用。

关键词:天然气净化;脱硫脱碳溶液;发泡;消泡剂;筛选

中图分类号:TE64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0209-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.046

Screen and application on defoamer for desulfurization and decarbonization solution of natural gas

SHI Hui-long*, LIU Huan-rong, SHI De-qing, ZHANG Hui-min, YAO Yuan-yuan

(School of Chemical Engineering, Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257100, China)

Abstract: Based on analyzing the foaming reasons of desulfurization and decarbonization solution for natural gas, the defoaming abilities of different kinds of defoamers are compared and analyzed by means of a foaming pipe experimental device, with foam layer height h and defoaming time t as evaluating indicators. The defoamer DF-2 is selected out as the suitable defoamer. The influences of the dosage amount of defoamer, MDEA concentration, temperature of solution, times of regeneration and concentration of FeS impurity on the defoaming ability of DF-2 defoamer are investigated. The experimental results indicate that DF-2 defoamer can effectively prevent desulfurization and decarbonization solution for natural gas from foaming and its proper addition amount is 0.9 wt%; DF-2 defoamer after repeated regeneration uses can still make the desulfurization and decarbonization solution satisfy the industrial standards such as $h < 5$ cm and $t < 10$ s when the volume fraction of MDEA in solution is 50% and the solution temperature is at 30℃. Results of industrial pilot test shows that DF-2 defoamer can effectively prevent MDEA solution for natural gas from foaming, which will help MDEA solution to apply commercially soon.

Key words: natural gas purification; desulfurization and decarbonization solution; foaming; defoamer; screen

N -甲基二乙醇胺(MDEA)法是目前最经济、高效的天然气脱硫脱碳方法^[1-2],因为MDEA法具有酸气负荷大、再生能耗小、腐蚀性低和不易降解等诸多优点,但是MDEA溶液在天然气脱硫脱碳过程中容易出现发泡现象^[3],而溶液发泡现象轻则会造成天然气净化设备处理能力下降,净化气质量不合格,重则会导致雾沫夹带,使大量醇胺溶液被天然气气流带走,产生严重的安全隐患和经济损失^[4]。因此,开发一种适用于MDEA天然气脱硫脱碳溶液的有效消泡剂是其能否投入长期工业化应用的关键之一^[5]。

本文中通过分析MDEA醇胺溶液发泡原因,对比筛选出合适的消泡剂用于预防天然气脱硫脱碳溶液的发泡现象,并探讨了消泡剂添加量、MDEA浓度、溶液温度等因素对消泡剂消泡能力的影响,同时在中试装置上对消泡剂的消泡性能进行了考察验证,为解决实际天然气净化过程中的胺液发泡现象提供了参考。

1 实验装置与流程

本文中发泡实验依据国家标准SY/T 6538—2002(配方型选择性脱硫溶剂起泡趋势的测定方

收稿日期:2018-03-30

作者简介:石会龙(1989-),男,硕士,助教,主要从事天然气脱硫脱碳溶剂的开发与应用研究,通讯联系人,shihuilong@slcupc.edu.cn。

法)^[6] 相关规定进行,发泡实验过程中,如果醇胺溶液的泡沫层高度 $h < 5$ cm,消泡时间 $t < 10$ s,则满足行业标准要求,实验装置与流程见图 1。

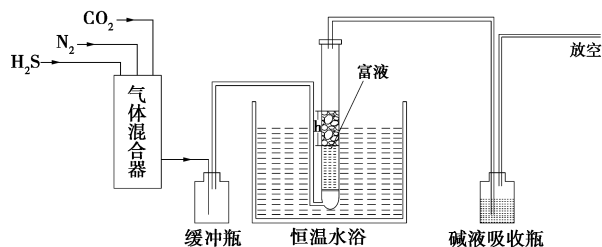


图 1 发泡实验流程

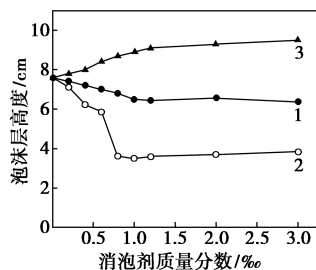
实验过程中以 N_2 、 CO_2 和 H_2S 混合气体 (250 mL/min) 模拟天然气。 N_2 、 CO_2 和 H_2S 气体分别从钢瓶中流出,在气体混合器中混合均匀后经缓冲瓶进入发泡管底部,与发泡管中的醇胺溶液接触。持续通气 5 min 后记录发泡管中的液面高度 (包括泡沫层) h_1 ,然后停止通气,观察发泡管中的泡沫消失情况,并记录从停止通气到泡沫完全消失时的时间 t 和此时的液面高度 h_2 ,则泡沫层高度为 $h = h_1 - h_2$,消泡时间为 t 。

2 实验结果与讨论

2.1 消泡剂种类及添加量对消泡性能的影响

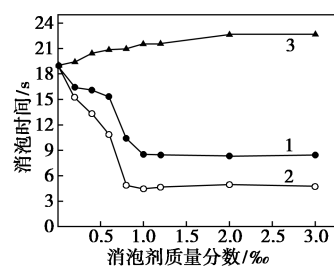
目前工业上应用较多的消泡剂主要有 3 类:矿物油类、聚醚类和有机硅类^[7]。矿物油类消泡剂由载体、活性剂等组成,价格低廉、应用广泛;聚醚类消泡剂抑泡时间长、消泡速度快、热稳定性好;有机硅类消泡剂常温下消泡速度快、抑泡性能较好,但在高温下消泡速度较慢、抑泡较差、易发生分层^[8]。本文中选取 3 种不同类型的消泡剂 DF-1、DF-2、DF-3,以不同浓度复配到天然气脱硫脱碳溶液中进行消泡实验,实验结果见图 2、图 3。

由图 2、图 3 可以看出,随 DF-3 消泡剂添加量增大,泡沫层高度 h 和消泡时间 t 不仅没有降低,反



1—DF-1;2—DF-2;3—DF-3

图 2 消泡剂种类及消泡剂质量分数对泡沫层高度的影响



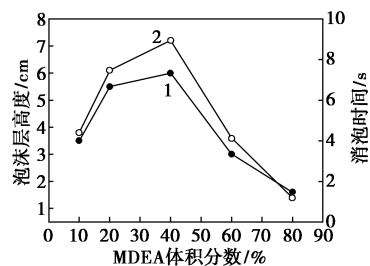
1—DF-1;2—DF-2;3—DF-3

图 3 消泡剂种类及消泡剂质量分数对消泡时间的影响

而增加,表明 DF-3 对胺液不仅没有消泡效果,反而起到了泡沫稳定剂的作用;而随 DF-1 和 DF-2 消泡剂添加量的增加, h 和 t 均下降,表明 DF-1 和 DF-2 具有消泡作用,其中 DF-2 消泡效果尤为显著;且当 DF-2 添加量质量分数大于 0.9‰ 时, h 和 t 基本不再下降。综合考虑,确定 DF-2 消泡剂为天然气脱硫脱碳溶液合适的消泡剂,适宜添加量为质量分数 0.9‰。

2.2 MDEA 体积分数对消泡剂消泡性能的影响

在 MDEA 法中,天然气脱硫脱碳溶液主要成分是 MDEA 和水,胺液中 MDEA 体积分数会随使用时间增加而逐渐降低,从而影响消泡剂的消泡能力。分别配制 MDEA 体积分数为 10%、20%、40%、60% 和 80% 的醇胺溶液,并向胺液中添加质量分数 0.9‰ 的消泡剂 DF-2,进行消泡实验,以考察 MDEA 体积分数对 DF-2 消泡剂消泡性能的影响,实验结果见图 4。



1—泡沫层高度;2—消泡时间

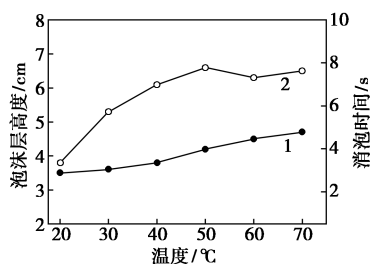
图 4 MDEA 体积分数对消泡剂消泡性能的影响

由图 4 可以看出,随 MDEA 体积分数增大,泡沫层高度 h 和消泡时间 t 均呈先升高后降低的变化趋势,且在 MDEA 体积分数为 40% 时, h 和 t 达到最大值。分析原因为:当 MDEA 体积分数较低时,胺液黏度较小,起泡速度远低于消泡速度,发泡现象较轻;当 MDEA 体积分数过大时,胺液黏度较大,溶液表面张力增大,不利于泡沫的形成,所以发泡现象也较轻;而当 MDEA 体积分数为 40% 左右时,胺液起

泡能力较强,泡沫稳定性也较好,故此时期溶液的发泡现象较严重^[9]。在胺液实际应用中,MDEA 体积分数约为 50%,此时 DF-2 消泡剂可以使胺液满足 $h < 5 \text{ cm}$, $t < 10 \text{ s}$ 的行业标准。

2.3 温度对消泡剂消泡能力的影响

在天然气净化过程中,吸收塔内胺液温度会发生波动,温度变化会影响消泡剂的消泡性能。本实验采用恒温水浴装置控制温度,分别在 20、30、40、50、60、70℃ 条件下进行消泡实验,考察温度变化对 DF-2 消泡剂消泡性能的影响,实验结果见图 5。



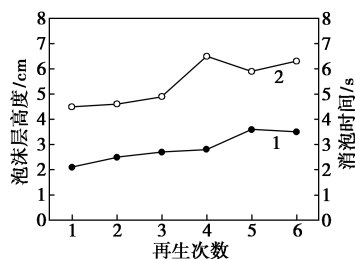
1—泡沫层高度;2—消泡时间

图5 温度变化对消泡剂消泡性能的影响

由图 5 可以看出,随温度升高,泡沫层高度 h 和消泡时间 t 均略有增大,说明温度升高使胺液的发泡性增强。分析原因为:随温度升高,胺液黏度略有降低,导致液体表面张力减小,而较低的表面张力有利于泡沫的形成,溶液的起泡速率高于消泡速率,使溶液的发泡性增强^[10]。在不同实验温度下,消泡剂 DF-2 始终可以满足醇胺溶液 $h < 5 \text{ cm}$, $t < 10 \text{ s}$ 的行业标准,表明其消泡效果良好。

2.4 再生次数对消泡剂消泡能力的影响

天然气净化工业中,胺液均是连续再生、循环使用的。随使用时间增长,醇胺溶液中不可再生的降解产物会逐渐增加,导致胺液黏度、pH 等性质随之改变,进而影响消泡剂的消泡能力^[11]。本实验使用不同再生次数的醇胺溶液进行消泡实验,以考察使用时间对 DF-2 消泡剂消泡性能的影响,结果见图 6。



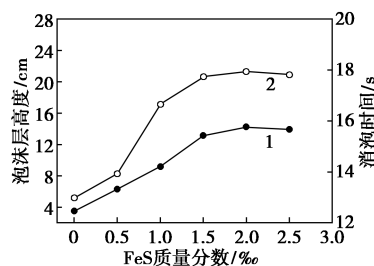
1—泡沫层高度;2—消泡时间

图6 溶液再生次数对消泡剂消泡性能的影响

由图 6 可以看出,随胺液再生次数增加,泡沫层高度 h 和消泡时间 t 略有增加。分析原因为:天然气脱硫脱碳过程中,醇胺溶液会与原料气中的一氧化碳、二氧化碳及氧气等发生化学反应,造成不可再生的降解产物和热稳定性盐等成分逐渐增多,导致消泡速度减慢,发泡现象加重^[12-13],故在胺液再生过程中,避免温度过高或再生时间过长有利于抑制溶液的发泡现象。在多次再生和长时间使用后,消泡剂 DF-2 始终可以满足胺液 $h < 5 \text{ cm}$, $t < 10 \text{ s}$ 的行业标准,表明 DF-2 消泡剂可以满足工业化长期使用。

2.5 FeS 杂质浓度对消泡剂消泡能力的影响

在天然气脱硫脱碳过程中,天然气中的 H_2S 等酸性气体会与碳钢反应,产生 FeS 等腐蚀产物,FeS 杂质增加不仅会使醇胺溶液更易发泡,而且会导致泡沫更稳定,不易消除^[14]。本实验分别配制 FeS 质量分数为 0.5‰、1.0‰、1.5‰、2.0‰、2.5‰ 的醇胺溶液进行消泡实验,考察 FeS 杂质质量对 DF-2 消泡剂消泡性能的影响,结果见图 7。



1—泡沫层高度;2—消泡时间

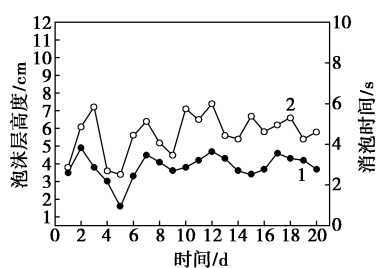
图7 FeS 质量分数对消泡剂消泡性能的影响

由图 7 可以看出,随胺液中 FeS 杂质增加,胺液泡沫层高度 h 和消泡时间 t 均呈增加趋势,即 FeS 杂质会加强溶液的发泡性;对 MDEA 醇胺溶液而言,FeS 杂含量为质量分数 2.0‰ 时,对溶液的发泡性能影响最大。分析原因为:在胺液中细小的 FeS 颗粒能以胶体形式稳定地悬浮存在,可以作为一种泡沫稳定剂,类似于在溶液中形成牢固的固体膜,使泡沫稳定性增强,最终导致胺液发泡趋势增加^[15-16]。因此,在天然气脱硫脱碳过程中,加强对胺液的过滤处理、保持溶液清洁操作有利于预防发泡现象。

3 工业中试应用

本实验筛选得到的 DF-2 型消泡剂已经被应用于天然气脱硫脱碳溶剂开发的工业中试实验。工业中试采用西南油气田公司川西北气矿天然气净化厂

的中试装置,在中试过程中,每天取样 1 次监测分析脱硫脱碳溶液的发泡情况,数据如图 8 所示。



1—泡沫层高度;2—消泡时间

图 8 工业中试过程中溶液发泡数据

由图 8 可以看出,在整个工业中试期间,天然气脱硫脱碳溶液运行稳定,没有发生严重的发泡现象,始终满足泡沫层高度 $h < 5$ cm,消泡时间 $t < 10$ s 的行业标准要求,表明聚醚类消泡剂 DF-2 可以有效预防天然气脱硫脱碳溶液的发泡现象,新型脱硫脱碳复合溶液可以进行工业化实际应用。

4 结论

(1) 聚醚类消泡剂 DF-2 对 MDEA 醇胺溶液具有良好的消泡、抑泡作用,合适添加量为质量分数 0.9‰,经过多次再生使用后,DF-2 仍旧可以有效预防醇胺溶液的发泡现象。

(2) FeS 杂质会显著增强醇胺溶液的发泡现象,在天然气净化过程中,加强醇胺溶液过滤处理、保持清洁操作有利于抑制发泡现象。

(3) 中试结果表明,消泡剂 DF-2 在 MDEA 醇胺溶液连续脱硫脱碳过程中消泡性能良好,可以用于天然气的实际净化过程。

参考文献

- [1] 陈胜永,岑兆海,何金龙,等.新形势下天然气净化技术面临的挑战及下步的研究方向[J].石油与天然气化工,2012,41(3):264-267.
- [2] 王开岳.天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾—甲基二乙醇胺现居一支独秀地位[J].油气加工,2011,29(1):15-21.
- [3] 陈杰,郭清,花亦怀,等.MDEA 活化胺液在天然气预处理工艺中的吸收性能[J].化工进展,2014,33(1):80-84.
- [4] 聂岚,袁宗明,杨锦林,等.XDF-1 固体消泡剂在川西气田的应用[J].石油与天然气化工,2015,44(1):75-78.
- [5] 李海泉,景立伟,吴言国.气体脱硫装置溶剂发泡原因分析与对策[J].山东化工,2013,42(1):166-169.
- [6] 中国石油西南油气田分公司天然气研究院.SY/T 6538—2002.配方型选择性脱硫溶剂[S].北京:石油工业出版社,2002.
- [7] 吴达华.消泡剂和消泡机理[J].油田化学,1992,1(2):65-72.
- [8] 李杰训,孙云峰,王志华,等.适用于气田产出水的消泡剂复配体系研究[J].试验研究,2016,35(1):23-26.
- [9] 王鑫,孙鹏,刘纾言.多种类型延迟焦化消泡剂消泡性能的研究[J].石油炼制与化工,2013,44(2):70-73.
- [10] 曹东,李显良,曾强,等.天然气净化厂 MDEA 脱硫溶液的发泡与预防[J].石油与天然气化工,2010,39(S1):13-15.
- [11] 戴学海.胺液的发泡原因及处理措施[J].石油与天然气化工,2002,31(6):304-305.
- [12] 徐黎,杨旭,彭圆,等.天然气净化厂砷胺脱硫溶液发泡原因分析及影响评价[J].精细石油化工进展,2008,9(10):50-55.
- [13] 胡天友,熊钢,何金龙,等.胺法脱硫装置溶液发泡预防及控制措施[J].天然气工业,2009,29(3):101-103.
- [14] 朱道平.MDEA 溶液发泡原因及对策[J].小氮肥设计技术,2004,(2):19-20.
- [15] 周永阳,何金龙,彭维茂,等.天然气净化厂醇胺溶液发泡原因与预防措施[J].天然气技术,2007,1(4):62-66.
- [16] 常宏岗.气体脱硫装置胺溶液发泡原因及认识[J].石油与天然气化工,1995,24(1):60-63.■

朗盛与滤膜过滤系统生产商 Polymem 签署市场销售及分销合作协议

朗盛旗下的液体净化技术(LPT)业务部是领先的水处理产品及解决方案供应商之一,该业务部日前与法国图卢兹 Polymem SA 公司签订了合作协议。作为全球领先的高品质超滤膜和饮用水废水应用系统生产商之一,Polymem 将成为朗盛在法国的 Lewabrane 反渗透膜元件分销商。自 2018 年 7 月 1 日起,朗盛将启动 Gigamem 超滤膜组件的全球分销,其中包括 Polymem 生产的特色 Neophil 中空纤维膜,从而在现有的朗盛水处理技术产品中增加了超滤(UF)产品。

“我们即将获得的产品组合是对朗盛水处理离子交换树脂和反渗透膜元件的理想补充。毕竟,约三分之一的新建反渗透装置都带有上游超滤功能,而且这一趋势不断上升,从而形成了有价值的协同效应,”LPT 业务部负责人 Jean-Marc Vesselle 介绍说。新的超滤膜组件将很快纳入

朗盛 LewaPlus 设计软件。

Polymem SA 公司联合创始人兼首席执行官 Jean-Michel Espenan 表示:“朗盛液体净化技术业务部选择 Polymem 作为超滤膜全球分销合作伙伴,我们感到非常自豪。同时,我们将作为朗盛分销商在法国销售优质 Lewabrane 反渗透膜,该产品是对我们的滤膜和超滤系统的合理补充。在当今快速增长的水处理膜市场中,我们达成的是高价值、双赢的伙伴关系。”

Espenan 还强调:“我们的 Gigamem UF 膜组件具有很高的处理能力。例如,UF240 不仅是市场上所售的最大膜组件,而且具有不可比拟的紧凑性。它兼具滤膜组件在加压过滤、高流速、易维护和在线完整性测试方面的所有优点。这些膜组件可以配备我们经过 NSF61 认证的亲水性聚砜膜或全新耐用型亲水性 PVDF Neophil 膜。”(杨蕊)