

含硫气田水微正压气提过程分析优化

饶冬¹ 郭威¹ 龚小平¹ 吴鹏斌² 赖贵林¹ 廖东¹ 李配¹

(1. 中国石化西南油气分公司采气二厂; 2. 中石化广元天然气净化有限公司)

摘 要 针对含硫气田水正压气提效率低、负压气提设备投资较高且工艺流程较复杂的问题,开展了微正压气提除硫试验。同时采用 Aspen Plus 软件进行微正压气提过程模拟分析,以气提效率和水处理成本作为评价指标,分析了气水比、塔压、进水 pH 值、进水流量和进水硫化物含量对气提效果的影响。结果表明,微正压气提在进水 pH 值为 4.5~5.5,塔压 30 kPa 以下,气水比为 6~10 条件下,气提效果较好。现场应用表明,优化后微正压气提效率平均为 93.15%,比优化前气提效率提高了 13.86%,可节约水处理成本约 46.11 万元/a,为同类含硫气田水处理技术提供一定的参考。

关键词 含硫气田水; 微正压气提; 气提效率; 参数优化; 经济效益

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2022.05.003

文章编号:1005-3158(2022)05-0013-06

Process Analysis and Parameter Optimization of Micro-positive Pressure Stripping in Sulfur-containing Gas Field Water

Rao Dong¹ Guo Wei¹ Gong Xiaoping¹ Wu Pengbin² Lai Guilin¹ Liao Dong¹ Li Pei¹

(1. The Second Gas Production Plant, SINOPEC Southwest Oil and Gas Company;
2. SINOPEC Guangyuan Natural Gas Purification Co., Ltd.)

ABSTRACT In view of the low stripping efficiency of positive pressure stripping, high equipment investment costs and relatively complicated technology of negative pressure stripping for the sulfur-containing gas field water, micro-positive pressure stripper desulfurization experiments were carried out. With the process simulation and performance analysis using Aspen Plus software, the effect of operation parameters on stripping performances were investigated, using the stripping efficiency and economic performance as evaluation indicators. The ratios of gas to liquid, stripper pressure, the pH of inlet liquid, inlet liquid volume and the sulfide content of inlet liquid influences on the air lift were analyzed. The results showed that the optimized stripping performance can be accessed under the conditions of inlet water pH 4.5-5.5, stripper pressure below 30 kPa and gas to liquid ratio 6-10. The field application showed that the average efficiency of micro-positive stripping pressure was 93.15% after optimization. The stripping efficiency was improved by 13.86%, which can save the annual cost for about 461 100 yuan. The method provided a certain reference for the water treatment process in similar sulfur-containing gas fields.

KEYWORDS sulfur-containing gas field water; micro-positive pressure stripping; stripping efficiency; parameter optimization; economic performance

0 引 言

含硫气田开采过程中,气田采出水硫化物含量较高,且杂质及悬浮物成分复杂,导致含硫气田水除硫难度较大。含硫气田水处理后主要有资源化利用、外排和回注 3 种处置路径^[1],以上方式对硫化物含量均

有较高要求,均需进行深度除硫处理。

目前,含硫气田水主要采用化学法和物理法除硫。化学法可分为氧化法、沉淀法、絮凝法,该法除硫速度快,处理能力高,脱硫效率高,处理后出水中硫化物含量可降至 1 mg/L 以下^[2-3],但药剂用量高、污泥

产生量大,后续污泥处置成本较高。物理法主要为气提法^[4],即根据亨利定律^[5-7]利用 H₂S 在水中溶解度小的特点,在气提设备中采用不与 H₂S 反应的惰性气体(氮气、燃料气等)与污水连续接触,并连续排出气体,使气相中 H₂S 分压低于气液相平衡分压,液相中 H₂S 将不断进入气相,从而达到除硫的目的;该法处理能力较大,适用于高含硫或水量较大的含硫废水处理过程,且能有效降低后续氧化除硫药剂消耗量和污泥产生量。研究表明,含硫气田水正压气提运行压力为 0.3~0.5 MPa(相对压力,下同),除硫效率较低,仅为 76.6%^[8],若增加负压气提设备,气提塔在负压(-30~-10 kPa)工况下运行,气提效率可提升至 96%^[9-10],但负压气提设备投资较高,工艺流程较复杂。

为提高正压气提效率,降低含硫气田水处理成本,本文提出了“微正压气提工艺”,并开展了现场试验,同时利用过程模拟软件对影响气提效率的相关因素进行了分析优化,本文研究成果对同类含硫气田水处理工艺具有一定的指导意义。

1 某含硫气田水气提装置运行情况

某含硫气田产出水处理装置工艺流程如图 1 所示,气提塔基本参数见表 1。含硫气田水加入 HCl(31%,质量百分比)调节 pH 值后从气提塔顶部进入,与底部进入的氮气逆流接触进行气提除硫,气提气进入下游的硫磺回收装置,气提塔出水加入 H₂O₂

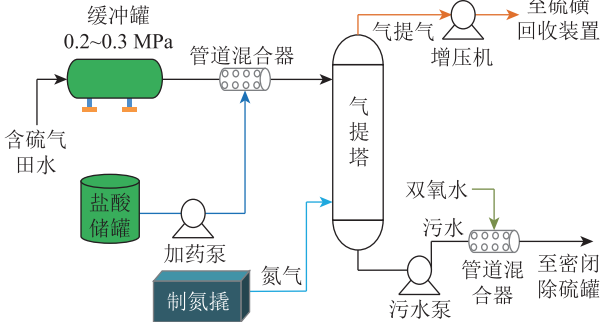


图 1 某含硫气田产出水处理装置工艺流程示意

表 1 气提塔基本参数

参数	数值
总高度/m	13.5
填料高度/m	6
填料段直径/m	0.6
填料规格型号/mm	DN25×25×5(陶瓷鲍尔环)
进水压力/MPa	0.15~0.25
氮气压力/MPa	0.3~0.6

(27.5%,质量百分比)进一步氧化除硫。气提原理是通过加酸促使硫化物的电离平衡向生成 H₂S 的方向移动^[11-12],然后在气提塔中通入氮气降低气相中 H₂S 分压,促使 H₂S 从液相进入气相,同时氮气对液相的搅动可提高气液相的传质速率。某含硫气田产出水硫化物含量在 400~1 100 mg/L,前期正压气提运行情况如图 2 所示,出水平均硫化物含量为 122.33 mg/L,平均气提效率仅为 79.29%,远低于负压气提^[9-10]。

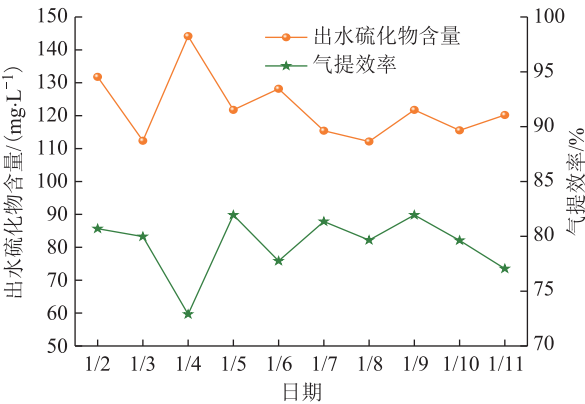


图 2 前期正压气提运行情况

2 过程模拟

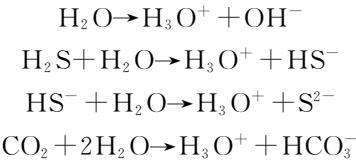
2.1 模型建立

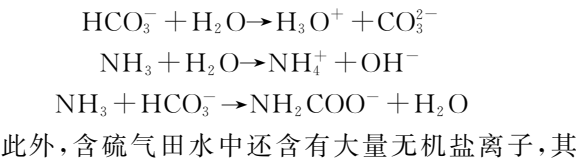
含硫气田水主要成分如表 2 所示。

表 2 含硫气田水主要成分 mg/L(pH 值除外)

组成	含量	组成	含量
pH 值	6.65	Mg ²⁺	408.8
硫化物	692.496	Cl ⁻	31 632.2
Mn ²⁺	27.3	SO ₄ ²⁻	1 259.4
总铁	5.5	HCO ₃ ⁻	1 795.3
COD	3 073	CO ₃ ²⁻	70.4
Ca ²⁺	2 278.8	K ⁺ + Na ⁺	18 640.2
OH ⁻	0	NH ₃ -N	60.0

因为气田水中 COD 组成复杂^[13-14],且对气提过程影响较小,故模拟过程可忽略,所以含硫气田水气提过程主要为 NH₃-H₂S-CO₂-H₂O 的四元弱电解质体系,包含的主要反应如下^[5,15]:





热力学呈高度非理想性,因此在 Aspen Plus 软件模拟过程中,物性方法采用 ENRTL-RK 方程,气提塔采用 RadFrac 模块^[16-17],液相的 pH 值计算采用 Analyser 模块,微正压气模拟流程如图 3 所示。

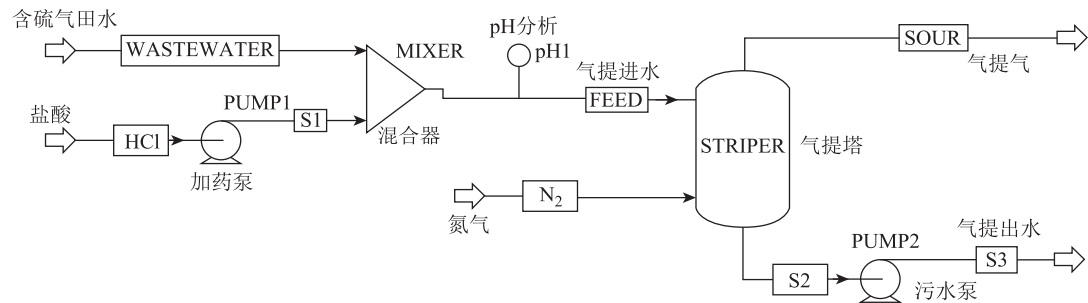


图 3 微正压气提模拟流程示意

2.2 性能评价指标及模型验证

气提过程性能评价指标主要为气提效率(η)和污水处理成本(Q),其计算式如下:

$$\eta = (C_{S0} - C_{S1}) / C_{S0} \times 100\%$$

(1)

$$Q = Q_{\text{HCl}} + Q_{\text{H}_2\text{O}_2} + Q_{\text{sludge}}$$

(2)

式中: η 为气提效率,%; C_{S0} 为气提塔进水硫化物含量,mg/L; C_{S1} 为气提塔出水硫化物含量,mg/L; Q 为除硫过程总成本,元/ m^3 ; Q_{HCl} 为气提过程盐酸成本,元/ m^3 ; $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为氧化除硫过程双氧水成本,元/ m^3 ; Q_{sludge} 为单方水氧化除硫产生污泥的处置成本,元/ m^3 。

为验证模型的准确性,相同条件下模拟与现场试验结果对比如图 4 和表 3 所示,模拟与试验结果较为接近,说明建立的含硫气田水气提模型较为可靠。气提气中 CO_2 含量模拟与试验结果相差较大的原因为模拟过程忽略了有机物对气提的影响,而含硫气田水中部分有机物(如缓蚀剂残留物)对 CO_2 有一定的吸附作用^[18]。

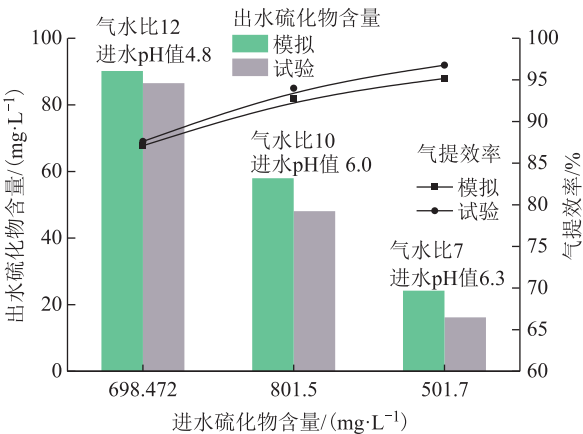


图 4 模拟与试验结果对比

表 3 气提气主要组成(气水比 8,进水 pH 值 5.1) mol%

组成	模拟结果	试验结果
N ₂	89.89	91.57
CO ₂	3.46	2.25
H ₂ S	6.65	6.18

3 过程分析

讨论气水比、气提塔塔压、进水 pH 值、进水流量和进水硫化物含量对气提的影响,并以气提效率为主要评价指标对相关参数进行优化。

3.1 气水比的影响

在气提塔塔压为 20 kPa,进水 pH 值为 5.5 时,不同气水比对微正压气提的影响如图 5 所示。不同进水量下气提效果随气水比的变化趋势基本一致,且在相同塔压、气水比和进水 pH 值条件下,进水流量的变化对气提效果影响极小。一定塔压下,气水比增加,气相中 H_2S 分压降低,有利于提高气提效率。当

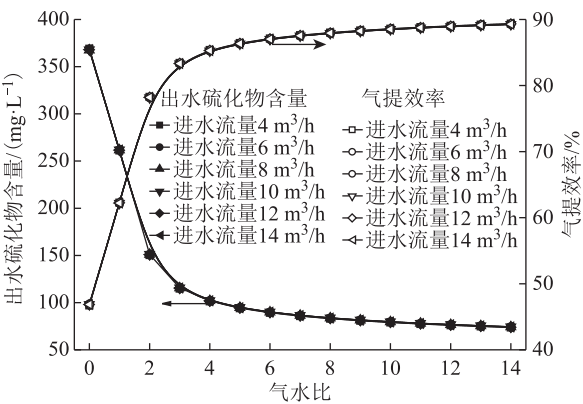


图 5 气水比对气提效率的影响

气水比小于 6 时,气水比对气提过程有显著影响;气水比超过 6 后,气水比对气提效率的影响趋于平缓,建议将气水比维持在 6~10。主要是因为硫化物在水中以 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 三种形态存在,气水比增加仅能降低水中 H_2S 含量,当水中残余硫化物达到电离平衡时,增加气水比对气提效率影响较小。

3.2 塔压的影响

在气提塔进水流量为 $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 、进水 pH 值为 5.5 时,塔压对气提的影响如图 6 所示,在不同气水比条件下,塔压对气提效果的影响较为一致。塔压升高,气相中 H_2S 分压增大,液相中 H_2S 溶解度上升,不利于气提。在塔压低于 100 kPa 的微正压情况下,塔压对气提效率影响相对较小;当塔压大于 100 kPa 时,塔压升高气提效率下降显著,且气水比越低,塔压对气提效率影响越大。建议微正压气提塔压维持在 30 kPa 以下。

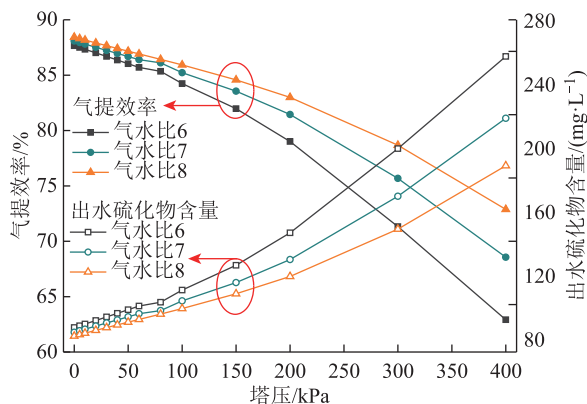


图 6 塔压对气提效率的影响

3.3 pH 值的影响

含硫气田水一般呈弱酸性至弱碱性,其中硫化物以 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 三种形态存在,气提过程硫化物主要以 H_2S 的形式被气提出来,为提高气提效率,一般需加酸调节 pH 值。在气提塔进水流量为 $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 、气水比为 6 时,不同进水 pH 值对微正压气提的影响如图 7 和图 8 所示。不同塔压下 pH 值对气提效果的影响趋于一致,加酸对气提效率有显著影响。pH 值降低可促使液相中硫化物电离平衡向生成 H_2S 的方向移动,有利于气提过程。当 $\text{pH} < 4.5$ 时气提效率可达 97% 以上,出水硫化物含量可降至 20 mg/L 以下。出水硫化物减少,降低了氧化除硫药剂消耗成本和污泥处置成本,但 pH 值降低盐酸消耗量增加,盐酸成本增加,且污水对管线设备的腐蚀加剧^[19]。建议将气提进水 pH 值控制在 4.5~5.5。

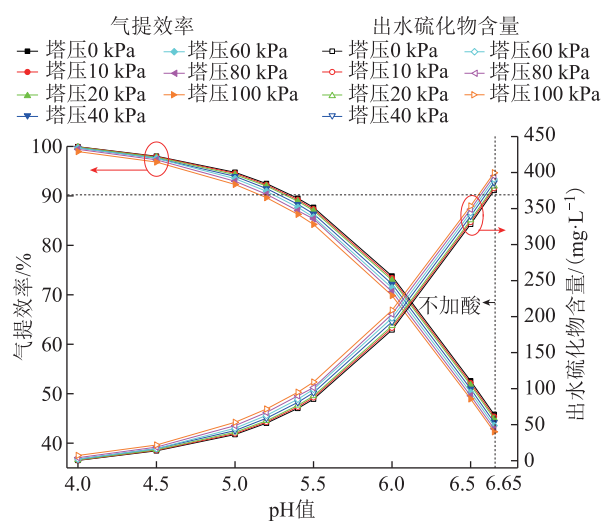


图 7 pH 值对气提效率的影响

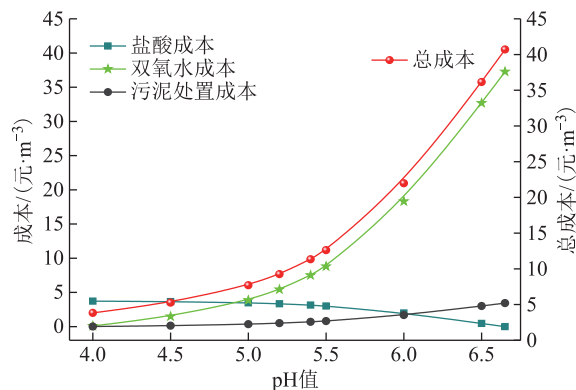


图 8 pH 值对除硫成本的影响

3.4 进水量及硫化物含量的影响

在气水比为 6、进水 pH 值为 5.5、塔压 20 kPa 时,进水流量对微正压气提的影响如图 9 所示。随进水量增加气提效率总体上呈现缓慢下降的趋势。主要是因为进水量增大,同时氮气流量增加,气液相流速上升,在气提塔内气液逆流接触时间缩短,不利于气液相的传质过程,气提后水中硫化物含量上升。

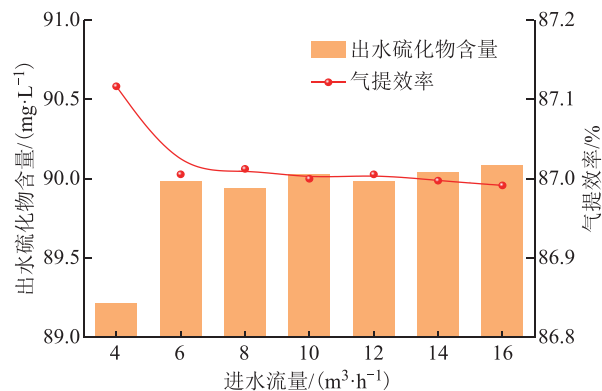


图 9 进水量对气提效率的影响

在进水流量为 $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 、气水比为 6、进水 pH 值为 5.5、塔压 20 kPa 时,进水硫化物含量对微正压气提的影响如图 10 所示。随进水硫化物含量增加出水硫化物含量呈现上升趋势,气提效率略有增加,表明进水硫化物含量对微正压气提影响较小。主要是因为一定温度、压力和水质体系下,污水中的 H_2S 溶解度是一定的。

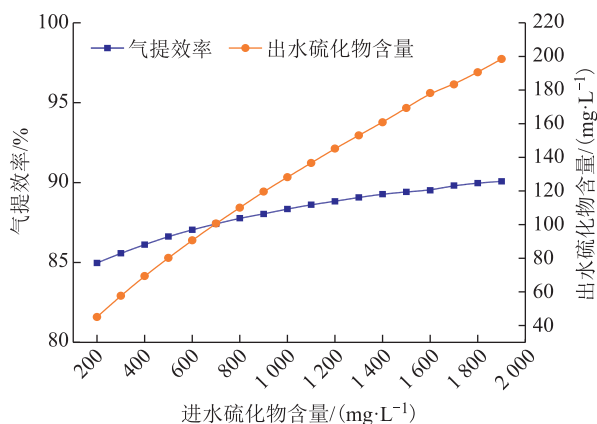


图 10 进水硫化物含量对气提效率的影响

4 现场应用效果与效益分析

4.1 现场应用效果评价

对影响微正压气提效率的工艺参数进行优化后,微正压气提在进水 pH 值 4.8~5.5、塔压 10~30 kPa、气水比 8~10、进水量 $5\sim 7 \text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,现场运行情况如图 11 所示。气提后出水硫化物含量为 12.03~73.01 mg/L,平均值为 28.36 mg/L,平均气提效率 93.15%。相比优化前,微正压气提效率提高了 13.86%,气提效果与负压气提^[9-10]较为接近,但微正压气提可减少负压气提设备投资,降低含硫气田水气提工艺的复杂性,对下一步含硫污水气提的广泛应用具有重要意义。

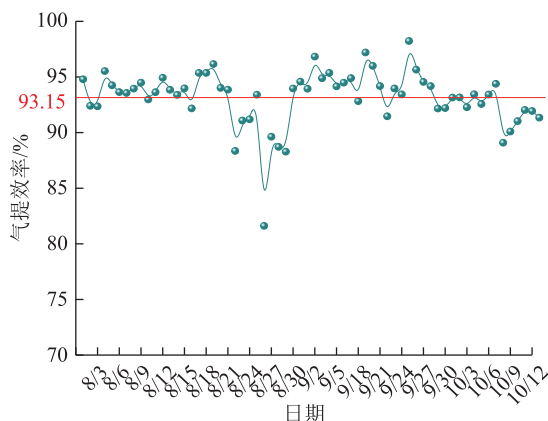


图 11 优化后微正压气提运行情况

4.2 效益分析

微压气提工艺优化后气提塔出水硫化物含量明显降低,盐酸消耗量虽有上升,但有效减少了氧化除硫 H_2O_2 消耗量和污泥产生量。按含硫气田水产量 $120 \text{ m}^3/\text{d}$,进水平均硫化物 692.496 mg/L,盐酸单价 1 000 元/ m^3 , H_2O_2 单价 3 500 元/t,污泥处置成本 4 500 元/t 计算,综合盐酸成本、节约的 H_2O_2 成本和污泥处置成本,实施优化措施后可节约水处理成本约 46.11 万元/a。

5 结 论

1)利用 Aspen plus 软件建立了含硫气田水微正压气提模型,与试验结果对比表明,模拟结果可靠。

2)通过过程模拟对影响气提效率的相关因素进行分析,结果表明微正压气提过程各参数对气提效率的影响程度为:进水 pH 值>气水比>塔压>进水量>进水硫化物含量。

3)对影响微正压气提的主要因素进行了分析优化,得到最优条件:进水 pH 值为 4.5~5.5、气水比为 6~10、塔压 30 kPa 以下。

4)现场试验结果表明,优化后微正压气提平均效率可达 93.15%,出水平均硫化物含量可降至 30 mg/L 以下,节约水处理成本 46.11 万元/a。

参 考 文 献

- [1] 王伟,朱国,杨光.负压气提在高含硫气田采出水脱硫处理中的应用[J].工业水处理,2021,41(6):266-269.
- [2] 邢庆艳,唐建峰,张新军.超重力臭氧氧化处理含硫污水工艺参数研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2020,45(2):71-76.
- [3] 杨杰,向启贵.含硫气田水达标外排处理技术新进展[J].天然气工业,2017,37(7):126-131.
- [4] KAZEMI A, ARJOMAND M Z, BEHESHTI M. Development of a novel processing system for efficient sour water stripping[J]. Energy, 2017, 125(15):449-458.
- [5] MAJER V, SEDLBAUER J, BERGIN G. Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO_2 and H_2S over a wide range of temperature and pressure[J]. Fluid phase equilibria, 2008, 272(1-2):65-74.
- [6] SULEIMENOV O M, KRUPP R E. Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1994, 58(11):2433-2444.
- [7] 周西臣,曲虎,刘静,等.气提法去除油田污水中 H_2S 的实验研究[J].工业水处理,2012,32(1):66-69.

- [8] 刘鹏刚,梁中红,苏正远,等.提高含硫气田水汽提效率技术及其应用[J].科学技术与工程,2020,20(25):10242-10247.
- [9] 刘鹏刚,孙天礼,陈伟,等.元坝气田含硫污水负压汽提脱硫工艺影响因素分析与优化[J].油气藏评价与开发,2020,10(4):125-129.
- [10] 朱国,青鹏,何海,等.含硫污水处理负压气提技术优化[J].油气田环境保护,2019,29(6):16-19.
- [11] 王利东,杜翔,杜英生,等.含硫酸性污水汽提塔的分析模拟计算[J].化学工业与工程,2000,17(4):214-221.
- [12] 魏荆辉,张恒伟,李庆男,等.普光净化厂尾气酸水汽提工艺优化研究及应用[J].化学工程,2015,43(10):73-78.
- [13] OREM W H, TATU C A, LERCH H E, et al. Organic compounds in produced waters from coalbed natural gas wells in the Powder River Basin, Wyoming, USA [J]. Applied geochemistry, 2007, 22(10): 2240-2256.
- [14] 陶莎,胡金燕,王兴睿,等.高级氧化法处理气田水中有机污染物的研究[J].石油与天然气化工,2020,49(3):128-134.
- [15] GAI H, CHEN S, LIN K, et al. Conceptual design of energy-saving stripping process for industrial sour water [J]. Chinese journal of chemical engineering, 2020, 28(5): 1277-1284.
- [16] SOARES A, PENTEADO E D, DINIZ A, et al. Influence of operational parameters in sour water stripping process in effluents treatment [J]. Journal of water process engineering, 2021, 41(8): 2012-2023.
- [17] ZAHID U. Techno-economic evaluation and design development of sour water stripping system in the refineries [J]. Journal of cleaner production, 2019, 236(1): 633-643.
- [18] 刘畅,陈旭,杨江. CO₂ 腐蚀及其缓蚀剂应用研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6305-6314.
- [19] HESKETH J, DICKINSON E, MARTIN M L, et al. Influence of H₂S on the pitting corrosion of 316L stainless steel in oilfield brine [J]. Corrosion science, 2021: 109265.

(收稿日期 2022-02-14)

(编辑 刘晓辉)

(上接第 12 页)

- [6] 刘宇程,吴冕,陈明燕.钻井废泥浆固化处理技术研究进展及展望[J].环境科学与技术,2010,33(S1):534-537.
- [7] 祁光霞,雷雪飞,孙方研,等.粉煤灰源 C-S-H 吸附 U(VI)性能及机理[J].化工学报,2016,67(10):4255-4262.
- [8] 黄鸣宇.废弃钻井液固化处理技术研究[D].大庆:东北石油大学,2011:30-33.
- [9] 宋文忠.无机固化粉煤灰应用技术研究[J].煤炭科学技术,2004,32(9):64-67.
- [10] 王丽,董娅玮,王文科.废弃钻井液固化处理技术研究[J].应用化工,2015,44(12):2186-2192.
- [11] 董娅玮.废弃钻井泥浆固化处理技术研究[D].西安:长安大学,2009:49-55.
- [12] 王松,刘罡,邓伟斌.废弃水基钻井液固化处理研究[J].油气田环境保护,1999,9(4):32-34.
- [13] 廖斯丞.有机固化剂固化处理废弃钻井液研究[D].成都:西南石油大学,2019:4-10.
- [14] 陈晨.钻井泥浆固化处置对地表水环境的影响分析[D].成都:西南交通大学,2013:13-15.

(收稿日期 2022-02-08)

(编辑 王薇)