

国内湿法脱硫装置运行现状的 初步调查和分析

丁波 淄博康业环保科技有限公司（山东 淄博 255400）

摘要：国内自90年代推广N-甲基-二乙醇胺以来，脱硫装置的经济运行水平并不理想，尤其表现在能耗高、剂耗高、环保负担重、在用胺液性能较差、腐蚀严重等方面。淄博康业环保科技有限公司结合胺液在线净化复活技术的研发过程和应用过程，同时对国内脱硫装置现状进行了初步调查，重点进行了现状分析并提出了解决问题的途径。

关键词：N-甲基-二乙醇胺性能 节能 降耗 环保 装置操作 解决途径

1 概述

国内湿法脱硫装置遍布石油、化工、天然气等各个领域，90年代推广N-甲基-二乙醇胺后，通过多年运行，暴露出了脱硫剂污染严重、新鲜剂性能差别大、超设计负荷、能耗高、剂耗高、实际操作偏离设计思路、腐蚀严重等一系列问题。

与欧美国家先进水平相比，其中新鲜剂消耗量过大、能耗高等技术经济问题尤为突出，最主要的原因是因为使用不当和净化复活设施简陋造成的。

2 国内脱硫装置运行现状的调查和分析

2.1 推广MDEA的过程分析和使用浓度达不到要求的现状分析

湿法脱硫溶剂的认识和使用经历了单乙醇胺（MEA）、二乙醇胺（DEA）或二乙丙醇胺（DIPA）、N-甲基-二乙醇胺（MDEA）、复配型高效脱硫剂的过程，

国内自90年代开始全面推广MDEA，其目的有三点： H_2S 和 CO_2 同时存在下，选择脱除 H_2S 、能耗显著低于其它溶剂、腐蚀、降解较轻。DEA、DIPA、MDEA的比热基本相同，都在4.00 KJ/Kg左右，因此加热到解吸温度所需热量基本相同；与 H_2S 的反应热分别1190、1050、1140KJ/Kg，与 CO_2 的反应热分别1510、1420、2180KJ/Kg，蒸发潜热分别为706、518、426KJ/Kg，因此吸收解吸过程中使用MDEA消耗蒸汽最少；由于DIPA潜热最低，因此使用DIPA所需再生塔的回流量最少，但由于MDEA吸收 H_2S 的能力是DIPA的1.15倍，所以使用DIPA所需循环量要增加15%，因此，使用MDEA是最节能的。理论上讲，MDEA的使用浓度可达到50%以上，国外有过70%浓度操作的例子，但国内炼厂使用MDEA的浓度都不高，一般为10~30%之间，没有达到提高浓度，降低溶剂循环量，大幅节能的推广目的，究其原因，除了认识不足外，和溶剂污染严重、新鲜剂质量差、使用不当有关。

2.2 普遍存在污染严重、净化设施简单的现状

2.2.1 污染物类型及危害分析

烃类物质：与工艺介质溶解、操作不当带入及动力设备的润滑油、脂都会使胺液中烃类物质含量上升，重质烃类较轻烃类，甚至固体颗粒更能影响起泡性能，但由于胺液处于相对动荡的环境中，烃类物质含量通常在0.6~1g/l，大量带油会在塔、罐内分层。

固体颗粒：胺液中大部分颗粒粒径分布在1~100 μ m，其中10~50 μ m颗粒对起泡性能影响最大，1~25 μ m颗粒影响次之；胺液中>1 μ m固体颗粒含量的从几十ppm到几千ppm分布不等，不同的颗粒类型、不同浓度的对起泡影响会不同，但颗粒浓度的影响都有一个峰值，超过峰值含量反而会趋于好转，这与颗粒在液膜表面的饱和度有关。

降解产物：与氧气等具有氧化性的物质接触，降解为有机醛和有机酸类进

一步聚合为大分子胺类。不仅造成胺液发泡、加大溶剂损失，而且加剧了设备腐蚀、换热器结垢，甚至塔盘堵塞。

热稳定盐：MDEA胺液本身产生的腐蚀很小，但是和 O_2 、 SO_2 、 CO_2 等进料组分或配方组分接触，会逐步形成热稳定盐和氨基酸，如：甲酸盐、乙酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氰酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐等不同类型，其沸点、分子量差别较大，热稳定性强，不仅带来很强的腐蚀，还会和MDEA分子形成‘束缚胺’，降低胺液有效载荷（摩尔MDEA能够承载的最大摩尔 H_2S ，决定了胺液的硫容量和吸收性能，同时也表明了相对的热稳定盐含量）。

2.2.2 溶剂过滤的现状分析

常规过滤器有几种：机械过滤、活性炭过滤、硅藻土预膜过滤、羊毛毡过滤等，其目的各同相同，机械过滤用于脱除导致发泡的颗粒物，活性炭过滤器用于吸附夹带的烃类、降解聚合产物、游离铁和阻泡剂，也能脱除腐蚀剂、发泡剂和色素，而硅藻土预膜过滤、羊毛毡过滤相对精度要高，应用较少。

目前国内炼厂通常对溶剂过滤不太重视，并且仅在贫液设置机械过滤，精度一般在 $25\mu m$ ，实际情况是大部分不能正常投用或过滤材料更换频繁，影响较大的 $1\sim 10\mu m$ 固体颗粒没有过滤掉；富液的全过滤，一般没有设置，导致富液中大量杂质，带入解吸塔，高温下引起溶剂热降解和发泡。

活性炭种类的选择和定期更换通常被忽视，普通煤质、果壳或椰子壳活性炭各个炼厂均有采用，不同的活性炭，其吸附性能相差较大，高碘值的活性炭尤其适合胺液过滤，因此，宜采用褐煤或烟煤基炭，并定期更换。

新鲜剂的现状

2.3.1 新鲜剂性能、质量的现状调查分析

通过对几十种新鲜剂进行实验室性能、质量评价，发泡高度最低为 $<2cm$ ，

最高超过50cm，消泡时间最低 $<2s$ ，最高超过60s， $25^{\circ}C$ 到 $90^{\circ}C$ 的各时间段起泡性能相差也很大；有效载荷最低 $0.35mol/mol$ ，最高达到 $0.57mol/mol$ ；有效组分最低80%，最高98%，因此新鲜剂性能优劣是装置运行是否正常的关键。

2.3.2 常用的 MDEA 生产工艺分析

目前，国内复配型MDEA的种类很多，一般是在主组份MDEA的基础上加入少量的添加剂，如阻泡剂、防腐剂、抗氧化剂、活化剂等附配完成，应根据不同的净化要求和操作工况，选择合适的复配型脱硫剂，以适应不同的物料性质和产品要求。不同的生产工艺、不同的复配配方、不同的有效组份含量决定了脱硫剂价格的不同，以下是常见的几种MDEA生产工艺。

甲醛与二乙醇胺在甲酸作用下反应，MDEA的重量收率可达85%，优点是原料易得，价格低，工艺简单，缺点是产品与原料、催化剂分离不完全，产品纯度低。

甲醛与二乙醇胺在氧化铜作用下催化加氢反应，生成MDEA和水，优点是产品质量好，缺点是生产成本低，操作需高温高压、临 H_2 ，条件苛刻。

甲胺与环氧乙烷反应，优点是产品质量好，缺点是原料价格高，环氧乙烷有爆炸危险，操作条件苛刻，是目前应用较多的工艺。

甲醛与氰乙醇在Ni作用下催化加氢反应，生成MDEA和水，氰乙醇毒性大，无成本优势，应用较少。

2.4 脱硫剂消耗的现状

2.4.1 胺液损耗的几个途径

蒸发损失：胺液的蒸发损失与操作条件有关， $37^{\circ}C$ 、 $0.7Mpa$ 时，30%MDEA和50%的MDEA溶液的蒸发损失分别为 $1.6mg/m^3$ 和 $1.8 mg/m^3$ 。

溶解损失：胺液在烃中有一定溶解度，溶解损失的大小与操作条件有关。通常随着温度的增加和压力的降低，烃中带胺量相应增加，胺浓度越高，在烃

中的溶解度就越大。如25℃、2.1Mpa下30%MDEA和50%MDEA溶液中，烃中的溶解度分别为90μg/g和300μg/g。

夹带损失：主要原因是吸收塔设计气相流速过高或超过设计流速、设备出现塔盘堵塞、破沫网损坏等故障、操作失误、溶剂发泡严重等。

发泡损失：主要原因是胺液受到污染，通常解决的办法是加入消泡剂，但最根本的措施在于将引起发泡的污染物去除，加入消泡剂，只是应急措施。

降解损失：胺液的热降解主要受温度影响，MDEA在130℃以下几乎不降解，超过150℃就会出现降解加快的趋势（Fe的化合物是MDEA降解的催化剂）；胺液的氧化降解是一个复杂的过程，其最终产物为甲酸、乙酸、乙二酸等有机酸和其它有机物质；对于CO₂降解，据国外文献介绍，仅含量100ppm以上的组份就定性了18种之多，其反应过程和中间、最终产物较复杂。

排放置换损失：由于没有更好的胺液净化措施，为了维持胺液性能，有的企业采用定期排放置换的方式，不仅浪费，还会影响环保。

串入其它物料直接报废：有些装置因误操作，串入了碱液、阻垢剂、活化剂、大量烃类、海水等，很难恢复正常性能，被迫选择报废处理。

2.4.2国内溶剂消耗情况

有关胺液损耗问题,各厂情况不一,但都与胺液污染严重、性能变差、净化设施简单有关,也和浓度低、循环量大有关。欧美国家装置年消耗量控制在系统藏量中纯剂量的20%为正常,国内装置最低为100%,是国外水平的5倍,最高的超过400%,是国外水平的20倍。

2.5 能耗的现状

脱硫装置的主要能耗是再生塔的蒸汽消耗和动设备电耗,决定消耗的关键参数是贫富液循环量和再生塔的热负荷。贫液循环量取决于胺液的有效载荷,决定了电耗的大小,再生塔热负荷取决于再生质量和胺液解吸性能,决定了蒸

汽量的大小，而蒸汽消耗是装置能耗的80%。

国内脱硫胺液的有效载荷一般在0.3~0.5mol/mol分布不等，操作浓度在15~35%，但实际载荷很低，通常在0.05~0.2mol/mol之间，富液中H₂S含量最低0.5g/l，最高也只有30g/l，这就造成了过剩的循环量，也造成了过高的电耗和蒸汽消耗。大部分装置偏重于过剩蒸汽操作来保证再生效果，但这只能造成塔顶热负荷过剩，带到塔顶的含有高浓度酸性水、氨离子、胺液的过大回流加剧了管线、设备的腐蚀。

因此，能耗过高，和在用胺液污染严重、浓度低、循环量大、有效载荷低及推广MDEA目的的认识不足、不重视有关。

2.6 胺液系统使用消泡剂的现状

2.6.1 胺液起泡原因分析

吸收塔和再生塔出现发泡的原因很多，通常是由于胺液中含有重烃、固体颗粒、表面活性剂物质、热稳定盐含量高、新鲜剂质量差、过高的气速等原因，其起泡机理和液膜的表面张力和表面粘度有关。

根据Laplace（拉普拉斯）公式，气泡液面内外压差为： $\Delta P = P_{\text{外}} - P_{\text{内}} = -2\delta / R$ ，式中：R为气泡直径， δ 为表面张力。 ΔP 越大气泡越易破裂，降低表面张力实际降低了 ΔP ，减少了表面自由焓，对泡沫的形成和稳定有利。

表面粘度是表示液膜强度的重要指标，而液膜强度又决定了气泡的稳定，表面粘度越大，液膜强度越高，使得液体不易流动，降低了液膜排液速度，延缓了液膜破坏，增加了液膜的稳定性。

另外，影响起泡性能的因素还有表面膜弹性，即液膜的对抗机械扰动并恢复原状的能力。表面电荷，即气泡表面电荷对气泡稳定性的影响，这和带有表面电荷的液膜能阻止气泡的聚结有关。

2.6.2 消泡剂的消泡机理和使用现状

常用消泡剂包括碳链不长并带有分支结构的醇类、酯类、聚醚类、硅酮、硅油等，消泡剂分子表面活性大，能顶走起泡剂分子，但因其链短或带有支链，消泡剂分子不能在液膜上规则排列，形不成坚固的液膜，使得膜中液体易于流失，从而达到消泡的作用。消泡剂又分破泡剂和抑泡剂，前者重在对形成的泡破掉，后者重在阻止泡的形成。当胺液中起泡组份浓度过高，超过其临界胶束浓度（CMC）时，加入的消泡剂会被起泡剂胶束包围，以至消泡剂分子不能在液膜上铺展，起泡会更严重，同时过量的消泡剂会逐步积累形成盐类或大分子聚合物，导致胺液起泡性能变差。一般硅酮基消泡剂和聚乙二醇基消泡剂的注入量分别为25PPm和100PPm，质优有机硅消泡剂只需加入5ppm即可消泡。许多炼厂通过简单地注入消泡剂来解决发泡问题，也没有严格的量化和质量检验，这只能短期应急，脱除发泡根源才是根本措施。

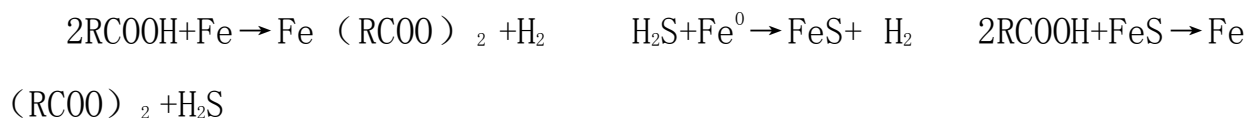
2.7 腐蚀的现状分析

国内炼厂气脱硫系统设计中，无论设备、管线，一般采用碳钢加厚热处理的措施，运行发现，设备和管线普遍腐蚀严重，尤其在配套加氢装置的再生塔回流管线、贫富液换热器及塔底再沸器部位，更换高等级材质或使用再生塔顶专用缓蚀剂是通常的做法。

由于MDEA是叔胺，碱性腐蚀较轻；重要的是热稳定盐的腐蚀，尤其是氧化降解生成的甲酸、乙二酸等有机酸较严重；其它腐蚀因 H_2S 、 CO_2 等原因造成。这些腐蚀类型包括：均匀腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、坑点腐蚀、晶间腐蚀、选择性浸出、磨损腐蚀等各种类型，另外也存在应力腐蚀、氢致损伤等。

热稳定盐的腐蚀机理是 H_2S 在有氧条件下首先和Fe反应生成致密的FeS层，当带有一定量热稳定盐的胺液通过时，热稳定盐的阴离子会轻易取代FeS中的 S^{2-} ，形成疏松层，被高流速胺液冲刷走，漏出了新的金属表面，这个反应会不断进行，直到易冲刷部位出现点状腐蚀穿孔或整体减薄

典型的反应式为:



3 生产中降低剂耗、能耗、减缓腐蚀的对策及解决措施

3.1 原料的预处理是确保长周期的关键

炼厂气在进入系统之前,必须通过一个预处理系统以脱除其中的杂质,因为这些杂质进入吸收塔后可能引起溶剂发泡或堵塞设备与管道。这些杂质包括重组分烃类、硫化铁以及生成的热稳定盐等。对于干气,最关键的预处理设备是冷却器和带有破沫装置的分离器,如果原料气中除 H_2S 和 CO_2 外,还含有 SO_2 、羧酸、 HCN 、 HCL 、氨等物质,比如天然气、焦化干气等,在吸收塔前设置一个水洗塔,则可以减少这些物质进入系统。

3.2 吸收塔进料温度对胺液跑损的影响

胺吸收 H_2S 或 CO_2 的反应为放热反应,溶剂温度低对吸收有利,但是溶剂温度的确定还需要考虑到防止气体中重烃的冷凝而加重吸收塔溶剂发泡,长期以来国内生产操作较少考虑这一问题,对于干气吸收塔,为防止贫液温度太低,导致干气中重烃冷凝使脱硫溶剂发泡,贫液入塔温度高于干气温度 $5\sim 10^\circ\text{C}$,对于含 C_3 以上组份较多的加氢裂化、加氢精制、焦化富气等进料尤为重要。

对于液化气,操作温度也很关键,适宜的温度确保胺和液化气的分离效果达到最优,以减小胺的夹带量。贫液的温度应控制在使胺与液化气界面的粘度为2厘泊左右,通常贫液入塔温度低于干气温度 $5\sim 10^\circ\text{C}$,以保证分离有效地进行。有的装置在过冷天气或贫液温度、液化气温度过低时就容易出现夹带胺液的问题,此时提高胺和液化气的入口温度即可减少胺的夹带。

3.3 富液的闪蒸及系统撇油须重视

富液中因原料性质不同, 往往吸收了不同数量的烃类, 如果这些烃类不被闪蒸和分离, 将导致胺的发泡, 因此, 要对富液采取热低压闪蒸措施, 闪蒸罐中富液的停留时间通常在20~30分钟, 闪蒸压力尽可能的低, 通常将其布置在框架上以提高烃类闪蒸率。还应定期检查闪蒸罐及各塔有无油位, 及时撤出也是关键操作。

3.4 再生塔塔底蒸汽压力、温度的选择必须合适

0.3Mpa饱和蒸汽的温度是144℃或其它低温热源是合适的塔底热源, 过高温度会导致管束表面胺的热降解和热分解, 长期积累会造成胺液性能下降, 有效组份减少, 胺液外观也会因腐蚀降解严重变成深红棕色。

3.5 严格控制补充水质量是确保胺液性能的关键

欧美炼厂脱硫装置对于补充水有严格的控制, 要求总溶解固体<100ppm、总硬度<0.051kg/m³、氯化物<2ppm、钠<3ppm、钾<3ppm、铁<10ppm, 国内装置执行不完全严格, 会导致胺液中热稳定盐的积累上升。

3.6 阻止氧化降解的措施

胺液储罐氮封的设计是为了避免胺液和氧气接触, 造成氧化降解, 水封的设计是为了保持储罐200mm水柱微正压, 而不会超压, 国内有些装置没有执行好。通过对没有氮封运行6个月的贫胺液进行离子色谱分析, 游离氧在0.8mg/l左右, 加入抗氧剂也是不断阻止氧化降解的措施之一, 抗氧剂一般选用NaSO₃和NH₂NH₂为配方组分, 其反应机理为:



3.7 使用性能良好的复配脱硫剂

除了保证脱硫剂有效组分<95%、无不良组份外, 还应保证其起泡性能正常、有效载荷<0.5mol/mol, 并对每批次产品进行检验。目前优质的复配脱硫

剂，实验室性能评价结果，其有效载荷高达0.55mol/mol以上，贫富液中H₂S含量差值达到50g/1以上，再生温度比常规脱硫剂低5℃以上，使用浓度可达50%以上，起泡性能更好、腐蚀更轻，因此更节能、损耗会更少，对于许多超设计负荷运行的装置是有效的不用改造或重新设计的新思路，也是节能、降耗的新思路。

3.8 对胺液进行净化复活，脱除影响性能、导致腐蚀的污染物

脱除导致胺液起泡、降低有效载荷、性能下降的>1μ m固体颗粒、降解产物、热稳定盐、氨基酸、烃类等污染物后，胺液性能大幅提高，胺液消耗大幅降低；有效载荷的提高，可以降低循环量，进一步提高浓度，大幅降低蒸汽和电耗；热稳定盐、降解产物、氨基酸等脱除后，可以长周期减缓腐蚀、减轻结垢。

4 结论

综上，解决目前脱硫装置技术经济水平低的重点问题，除了按设计要求规范操作、选用质优脱硫剂、正确使用脱硫剂外，实施在线净化复活技术或更新胺液净化复活设备，不仅大幅提高胺液性能，降低剂耗，还可进一步提高浓度，降低循环量，降低能耗，而且可以长周期减缓腐蚀、结垢。

胺液在线净化复活技术服务，因其污染物脱除率高、收费低、成效快、无污染、移动作业等特点，已广泛应用到国内脱硫装置；同时美国MPR的HSSX装置和加拿大ECO-TEC的Aamipur装置，其技术有保障，但存在排放液导致COD超标、运行费用高、投用周期长等矛盾；联碳公司的UCARSEP的电渗析技术在国内外有应用，但在国内还没有应用数据；国内多个科研公司、科研院校相继开发出脱除胺液中污染物的技术，也是改进现状的选择。

作者简介：丁波，男，1971年12月出生，淄博康业环保科技有限公司总经理，从事工业清洗系列化工作20多年。