

天然气处理厂尾气 NO_x 源强确定方法

周丹^{1,2} 向启贵¹ 李斌^{1,2}

(1. 中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院; 2. 四川天宇石油环保安全技术咨询有限公司)

摘要 从氮元素来源、NO_x的生成环节和机理等方面出发,对采用克劳斯硫磺回收工艺的天然气处理厂尾气烟囱排放 NO_x源强的定量计算方法进行了研究,分析认为生成 NO_x的环节主要来源于硫磺回收装置、尾气处理装置;分析了物料衡算法、经验系数法、类比实测法 3 种尾气烟囱排放 NO_x源强的定量计算方法;以某天然气处理厂为实例,采用经验系数法和实测法进行计算,并对两种计算结果进行对比,结果表明,经验系数法的计算结果比实测法结果大,在环评中采用经验系数法确定尾气烟囱排放 NO_x源强可采用经验系数的 25%~40%进行估算。

关键词 天然气处理厂; 尾气烟囱; NO_x源强; 定量计算

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.03.012

文章编号: 1005-3158(2017)03-0039-04

0 引言

天然气开采是将地层中的天然气通过特殊的工艺装置收集到地面设施中,再经过处理符合相关天然气气质标准后供给用户使用。来自地层的天然气因为含气层位不同,其气体组分有一定差异,H₂S 含量高低也有所不同。对于含硫天然气,必须采用硫磺回收工艺(常用工艺为 Claus,硫磺回收率为 99.25%)对脱硫后的酸气进行处理以达到 SO₂的排放要求。当处理高、中含硫原料天然气或处理规模较大时,为满足尾气烟囱 SO₂排放达标的要求,需在硫磺回收工艺后增设尾气处理工艺(常用工艺为 SCOT)才能达到除硫目的。

近年来,国家对 NO_x的关注日益加强,NO_x是“十三五”环保总量控制指标之一。因此,本文旨在以处理中、高含硫原料天然气的天然气处理厂为研究对象,从 NO_x的生成机理和定量计算方法等方面分析研究尾气烟囱排放 NO_x源强的确定方法。

1 NO_x生成机理

本文拟从氮元素的来源、NO_x的产生环节和生成机理等几方面进行分析。

1.1 天然气处理厂工艺流程

天然气处理厂处理含硫原料天然气时,主要采用硫磺回收工艺对脱除的硫元素以硫磺形式进行回收,硫磺回收装置的尾气直接进入尾气焚烧炉或经尾气处理工艺处理后进入尾气焚烧炉,焚烧后通过尾气烟

囱排放。其简要工艺流程见图 1。

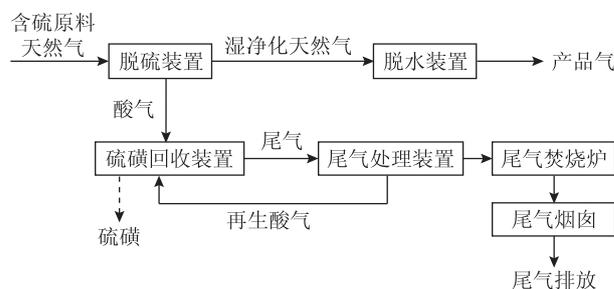


图 1 天然气处理厂工艺流程

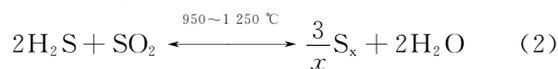
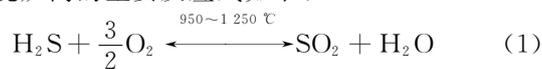
1.2 氮元素的主要来源

根据天然气处理厂硫磺回收工艺分析,尾气中的氮元素来源有以下渠道。

1.2.1 硫磺回收装置的燃烧炉

硫磺回收工艺采用三级常规 Claus 工艺。主要工艺流程为来自脱硫装置的酸气进入主燃烧炉燃烧器,与从主风机送来的空气按一定配比在炉内进行 Claus 反应,其反应温度为 1 109 °C,燃烧炉中生成的元素硫由一级硫冷却器分离(温度为 170 °C),过程气经过三次再热-催化反应-硫冷却器分离,经分离液硫后的过程气送入尾气处理装置。

燃烧炉内的主要反应式如下:



周丹,2007年毕业于四川大学水文与水资源工程专业,硕士,现在中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院(四川天宇石油环保安全技术咨询有限公司)从事石油天然气方面的环境影响评价工作。通信地址:四川省成都市高新区天府大道北段12号,610041

硫磺回收装置中各种气态物质的组分见表 1,其中燃料气均采用该净化厂产出的净化天然气,不含氮。

由表 1 可以看出,进入硫磺回收装置的酸气不含氮,氮元素主要来自充入主燃烧炉和各级反应器中的空气,且充入主燃烧炉的空气量占绝大部分,占充入空气总量的 84.3%。硫磺回收装置产生的尾气含有大量的 N₂、CO₂ 以及一定量的 H₂S、SO₂ 和硫蒸气等。

1.2.2 尾气处理装置的在线燃烧炉和尾气焚烧炉

尾气处理工艺采用 SCOT 法。主要工艺流程为硫磺回收装置产生的尾气进入尾气处理装置后,在在线燃烧炉中与空气混合后加热,混合后的过程气进入到装有还原催化剂的反应器中反应,过程气中绝大部分硫化物还原为 H₂S。自加氢反应器出来的气体在急冷塔中降温后进入采用 MDEA 溶液做为脱硫剂的低压脱硫单元,以吸收尾气中的 H₂S。从吸收塔顶部出来的气体进入尾气焚烧炉进行焚烧(焚烧温度为 600 °C),焚烧后的尾气通过尾气烟囱排入大气。

尾气处理装置中各种气态物质的组分见表 2,其中燃料气采用该净化厂产出的净化天然气,不含氮。

由表 2 可以看出,尾气处理装置的氮元素主要来自于硫磺回收装置的尾气以及充入在线燃烧炉和尾气焚烧炉中的空气。

1.3 生成 NO_x 的环节

Borsboom 等 2003 年发表的一份研究报告认为,如果假定通过燃烧器进入燃烧炉中的原料酸气中仅含有 H₂S、CH₄ 和 NH₃ 三种可供氧化的物质,H₂S 将首先燃烧(氧化)而生产 S 和 H₂O,并消耗掉大部分的氧,故这是炉内发生的主要反应;也可能发生 H₂S 部分氧化而生成 H₂、S 和 H₂O 的反应,但这些皆为次要的反应^[1]。而且进入燃烧器的空气量仅够原料气中约 1/3 体积的 H₂S 燃烧生成 SO₂。因此进入燃烧器的氧气很快就被燃烧速度最快的 H₂S 所消耗。

①硫磺回收装置。发生燃烧反应的装置为燃烧炉。由于空气量不足、燃烧速度慢以及 N₂ 为惰性气体较难被氧化的原因,即使处于主燃烧炉 1 109 °C 的高温下,N₂ 在硫磺回收装置中基本不被氧化成 NO_x。从表 1 可知,空气与酸气混合后的气体 N₂ 含量约为 32.54%,和燃烧后回收余热后的过程气中的 N₂ 含量相差不大,也可以说明硫磺回收装置主燃烧炉中的 N₂ 在燃烧过程中基本未转化生成 NO_x。

表 1 硫磺回收装置气态物质组分

序号	物质	温度/°C	压力/kPa	组分含量(体积)/%							流速/(kmol/h)
				CH ₄	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	
1	酸气	42	70	0.26	31.698	63.171	4.874	0	0	0	545.4
2	空气	105	70	0	0	0.033	0.84	0	20.77	77.43	395.3
3	混合气	/	/	/	/	/	/	/	/	32.54	/
4	过程气(来自余热锅炉)	316	64	0	9.158	37.522	12.186	1.233	0	33.61	910.7

表 2 尾气处理装置气态物质组分

序号	物质	温度/°C	压力/kPa	组分含量(体积)/%							流速/(kmol/h)
				CH ₄	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	
1	尾气	127	30	0	0.39	37.14	21.87	1.19	0	38.42	945.2
2	空气	/	/	0	0	0.033	0.84	0	20.77	77.43	/
3	过程气(进焚烧炉)	40.5	3	0	0.01	37.74	7.36	1.64	0	52.59	764.0
4	烟气	350	0	0	0	26.76	13.24	0	2.02	57.61	1167.7

②尾气处理装置。发生燃烧反应的装置为在线燃烧炉和尾气焚烧炉。在线燃烧炉中产生的反应主要为燃料气不完全燃烧生成 H₂ 或 H₂ + CO,且温度

较低,仅为 230 °C,因此在线燃烧炉中的 N₂ 在 O₂ 不足的情况下较难被氧化成 NO_x。尾气焚烧炉主要是在 540~600 °C 将尾气处理装置产生的尾气充入过量的

空气和燃料气,将尾气中的H₂S、羰基硫等全部灼烧生成SO₂。在此过程中,由于尾气中N₂所占百分比比较高(52.59%),较难被氧化,因此NO_x主要来源于燃料气与过量空气的完全燃烧反应。

1.4 燃料气燃烧生成NO_x机理

燃料气即为天然气处理厂产出的净化天然气,因此燃料气燃烧生成NO_x机理即为天然气燃烧生成NO_x的机理。燃烧过程中NO_x的生成主要有燃料型NO_x(Fuel-NO_x)、热力型NO_x(Thermal-NO_x)和快速型NO_x(Prompt-NO_x)三种。

①燃料型NO_x(Fuel-NO_x)。燃料型NO_x是燃料中的氮的有机化合物在燃烧过程中氧化而生成的氮的氧化物。

②热力型NO_x(Thermal-NO_x)。热力型NO_x是空气中的N₂在燃烧过程的高温下氧化而产生的。根据相关资料显示:当温度低于1500 K时,其K_p(热力型NO_x的平衡常数)很小,生成的NO_x的分压(质量浓度)很小,表明热力型NO_x主要是在温度高于1500 K时产生的,并随着温度的升高而增多^[2]。实验表明,在燃烧温度超过1500℃时,温度每增加100℃,反应速度将增大6~7倍^[3]。所以热力型NO_x的产生及生成量主要取决于温度。

③快速型NO_x(Prompt-NO_x)。快速型NO_x是燃料燃烧时空气中的N₂生成NO的另一种类型,快速型NO_x的生成量和温度的关系不大,且比T-NO_x生成量小一个数量级^[4]。

由表1可以看出,由于天然气中氮的含量非常低,因此天然气燃烧主要为后两者,即热力型NO_x(Thermal-NO_x)和快速型NO_x(Prompt-NO_x),并以热力型NO_x(Thermal-NO_x)为主。

2 尾气烟囱排放NO_x源强的定量计算方法

由于国家规定“十三五”期间的大气环境污染物排放总量控制指标中包含NO_x,因此,在有关天然气处理厂的环境影响评价中,需要对尾气烟囱排放烟气中的NO_x排放源强进行估算,根据1.3节的分析可知,可认为主要是对燃烧过程中消耗燃料气生成NO_x产生量的计算。

环境影响评价中常用大气污染源强的计算主要有3种方法:物料衡算法、实测法和经验系数法。

①物料衡算法。由于燃烧过程中NO_x的生成机理比SO₂要复杂得多,烟气中NO_x的浓度也不像SO₂那样可以由煤的含硫量计算得出,其生成量与燃烧方式特别是燃烧温度和过剩空气系数密切相关^[5]。因

此物料衡算法不适用于尾气烟囱排放NO_x的定量计算。

②经验系数法。根据《环境保护实用数据手册》表2-63,天然气燃烧生成二氧化氮的数据:每燃烧10000 m³天然气将生成6.3 kg二氧化氮^[6]。

③类比实测法。通过选择相同或类似工艺的现有天然气处理厂尾气烟囱,取得NO_x实测数据进行类比。

3 经验系数法的实测试验

拟采用某天然气处理厂尾气烟囱NO_x排放监测数据,分别采用经验系数法和实测法进行计算,并对两种计算结果进行对比。

3.1 基础数据

该天然气处理厂处理原料气规模为1200×10⁴ m³/d,包括两个尾气烟囱,其基础数据见表3。

表3 经验系数法计算相关参数

烟气出口温度/℃	尾气处理工艺	燃料气消耗量/(m ³ /h)	尾气焚烧温度/℃
450	SCOT	442.5	550

3.2 计算结果

①经验系数法。NO_x产生量为燃料气耗气量乘以经验系数(6.3 kg/万m³天然气),由相关资料可知燃料气消耗量为442.5 m³/h,由此计算出天然气处理厂尾气烟囱排放烟气中的NO_x排放量为2.23t/a。

②类比实测法。监测尾气烟囱排放NO_x的基础数据见表4,NO_x实测数据见表5。

③计算结果对比。从上述计算结果看出,经验系数法的计算结果为实测数据的2.56~3.93倍,分析其差异在于:经验系数法的经验数据为天然气的自然燃烧反应生成NO_x,燃烧温度大约在600~850℃(873~1123 K);而尾气烟囱中的燃烧反应为获取特种产物的控制燃烧工艺,且其惰性气体含量较多,燃烧温度仅为550℃(823 K),不处于NO_x大量生成的温度区间内(≥1500 K),因此实际产生的NO_x量较经验系数法计算结果小。

表4 尾气烟囱排放NO_x实测所需基础数据

项目	尾气烟囱1	尾气烟囱2
实际工况/(1.0×10 ⁴ m ³ /d)	1200	1250
实际生产负荷/%	100	104
监测点位编号	1 [#]	2 [#]
监测频次	连续监测两天,每天取3个样本	

表 5 尾气烟囱排放 NO_x 实测数据

断面	项目	第 1 天			第 2 天		
		1	2	3	4	5	6
尾气 烟囱 1	流量/ (Nm ³ /h)	9 362	9 395	9 436	9 496	9 429	9 479
	排放浓度/ (mg/m ³)	4	4	4	6	4	6
	排放速率/ (kg/h)	0.037	0.038	0.038	0.057	0.038	0.057
尾气 烟囱 2	流量/ (Nm ³ /h)	8 405	8 339	8 329	8 494	8 598	8 661
	排放浓度/ (mg/m ³)	4	4	6	4	4	6
	排放速率/ (kg/h)	0.034	0.033	0.050	0.034	0.034	0.052
合计	排放速率/ (kg/h)	0.071	0.071	0.078	0.091	0.072	0.109
	排放量/ (t/a)	0.568	0.568	0.624	0.728	0.576	0.872

4 结论及建议

通过对本文提出的两种用于计算天然气处理厂尾气烟囱 NO_x 排放量的方法验证结果可看出,经验系数法的计算结果比实测法的计算结果大。在环境影响评价工作中对污染源强的计算一般考虑最不利

情况,因此在无法取得实测数据进行类比分析的情况下,采用经验系数法确定尾气烟囱排放 NO_x 源强可采用经验系数的 25%~40% 进行估算。

由于天然气处理厂有控制燃烧工艺,其 NO_x 排放明显有别于锅炉等的燃烧排放行为,实测排放系数更为准确。由于测试过程本身也存在一定的误差,建议开展相关研究,在此基础上形成排放系数标准。

参考文献

- [1] 陈庚良,肖学兰,杨仲熙,等.克劳斯法硫磺回收工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2007:11.
- [2] 刘建红.温度对 NO_x 生成影响的数值模拟[J].长春工程学院学报,2012,13(1):57-60.
- [3] 刘勇,吴国忠.NO_x 的生成机理[J].油气田地面工程,2007,26(4):32-33.
- [4] 张成毅,李帆,荣庆兴.天然气燃烧的低 NO_x 排放研究现状和趋势[J].上海煤气,2005(4):31-33.
- [5] 吴碧君.燃烧过程中氮氧化物的生成机理[J].电力环境保护,2003,19(4):9-12.
- [6] 胡名操.环境保护实用数据手册[M].北京:机械工业出版社,1990:69.

(收稿日期 2016-11-29)

(编辑 王薇)

油气田环境保护
ENVIRONMENTAL PROTECTION OF OIL & GAS FIELDS

《油气田环境保护》是国内外公开发行的环境保护类科学技术性期刊,重点报道油气田及石油炼化领域的污染现状、治理技术、管理方法、试验研究、监测手段等方面的新成果、新技术、先进经验以及国内外现行标准与发展动态,是中国石油对内对外进行宣传、技术交流的重要窗口以及中国石油、中国石化、中国海洋石油、高等院校、科研院所等广大环保工作者互相学习、互通信息的桥梁和纽带。

《油气田环境保护》为双月刊,国际标准开本。国际刊号:ISSN 1005-3158,国内刊号CN 11-3369/X,全年订价120元。

《油气田环境保护》设有广告部,刊登国内外广告,欢迎前来洽谈广告业务。

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

电话: 010-80169839, 80169850, 80169852
邮箱: YOT1111@cnpc.com.cn