

天然气提氦技术探讨与研究

龙增兵, 琚宜林, 钟志良, 蒲远洋

(中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘要:介绍了氦气在不同领域的应用和国内外主要提氦工艺技术。针对某气田含氦天然气,重点对三种低温提氦技术进行比选研究,通过比选研究发现后膨胀+氦循环制冷两塔分离工艺无论是工艺综合能耗、操作条件,还是工艺的稳定性、灵活性以及装置的综合效益都较其它两种低温提氦工艺要好。故推荐后膨胀+氦循环制冷两塔分离工艺作为天然气提氦的首选工艺。总结工艺的主要特点,提出了降低该工艺能耗以及生产成本可行的措施。

关键词:天然气;氦气;低温法;提氦;膨胀制冷;氦循环制冷

文章编号: 1006-5539(2009)04-0028-04 **文献标识码:** A

0 引言

氦气因其独特的性质,在国防军工和科学研究中有着重要的用途。利用其 -268.9°C 的低沸点,液氦可以用于超低温冷却;在火箭和航天中用作液氦燃料系统的清洗介质和加压推进剂;在悬浮列车等领域中广受关注的超导体应用中,氦气也是不可或缺的。此外,氦气在医疗领域的核磁共振成像设备中用作超导电磁体冷却、在核发电装置用作传热介质、在光纤生产中用作冷却和惰性气体保护以及在仪器分析方面用作气相色谱等的载气等方面都得到广泛的应用^[1]。

氦气在空气中含量极少(约 0.005%)并无工业提氦价值。氦气主要存在于天然气中,其含量在世界各地各有不同,有的氦气含量最高达 8%。因此从天然气中提取氦气仍是氦气的主要工业来源。

1 提氦工艺研究气质条件及技术指标

本文研究提氦技术的原料气采用某气田含氦天然气(气质组成见表 1)。温度: $30\sim 40^{\circ}\text{C}$; 压力: 2.5 MPa(g)。

收稿日期: 2009-04-02

作者简介: 龙增兵(1982-) 四川德阳人, 助理工程师, 硕士, 主要从事天然气处理与加工设计工作。电话: (028) 86014540

表 1 原料气组成情况

组分	组成/(mol%)
CH_4	89~92
C_2H_6	0.03
C_3H_8	0.02
N_2	6.7~7.2
H_2	0.002
$\text{O}_2 + \text{Ar}$	0.03~0.05
CO_2	2.3~2.8
He	0.16~0.2
H_2S	0.001~0.0015
H_2O	饱和水
合计	100

其主要技术指标: 生产规模按 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 考虑,粗氦回收率 $\geq 98\%$, 粗氦浓度为 70% 左右。产品天然气外输压力: 1.0 MPa。

2 提氦技术概述

目前国内外天然气提氦工艺主要包括非低温法和低温法。

2.1 非低温法提氦技术

非低温法主要采用膜分离和变压吸附。我国研究的膜分离技术采用国产聚砜-硅橡胶中空纤维膜,常温下经一级膜分离可使氦浓缩 5~5.5 倍,氦收率

达到 63% ~ 75%。但该工艺技术还没工业化, 同时膜的可靠性和稳定还需进一步研究证明^[2]。在此研究的基础上, 我国研究人员提出了用膜分离 + 低温分离联合法从天然气中提取氮气。利用膜分离预浓天然气中的氮气, 在相同氮气产量的情况下, 可大幅度降低低温分离的规模及投资费用, 但同样存在膜分离膜中分离膜的技术问题^[3]。而没有真正意义上的工业化。

在国外俄罗斯科学院西伯利亚分院研究于 2006 年研究出一种采用非低温法从天然气中分离氮气的新工艺。该工艺利用极为细小的玻璃微珠组成的膜将氮气从气流中吸附出来, 但目前该工艺尚未投入规模化工业生产中, 还有待进一步的研究开发^[4]。

2.2 低温提氮技术

低温法提氮工艺, 国内外一般采用氮气循环制冷技术来满足低温法提氮工艺中所需的制冷温度。

对于前端原料气预冷方案, 根据具体原料气气质条件, 一般采用膨胀制冷、外部制冷 (如 PRICO 混合制冷剂制冷循环) 以及膨胀制冷 + 外部制冷的方^[5]。目前在低温提氮工艺中主要有两种工艺应用较为广泛, 分别是: 克劳特循环工艺和膨胀制冷 + 氮气循环制冷分离工艺。

2.2.1 克劳特循环工艺

典型的克劳特循环制冷工艺流程见图 1 所示。原料气经过氮预冷器, 再经膨胀机膨胀制冷后进入原料气冷却器冷却, 然后进入一级提浓塔, 塔顶的一次粗氮气体进二级提浓塔, 二级提浓塔塔顶分离出产品粗氮, 一级提浓塔底出来的大部分液甲烷先进入原料气冷却器回收冷量后进入膨胀机增压端增压后进入商品天然气外输管线, 另一部分液甲烷经节流作为一级提浓塔塔顶的冷源, 再进入原料气冷却器回收冷量, 最后经过低压尾气压缩机增压后进入商品天然气外输管线。二级提浓塔塔顶的冷源采用氮循环制冷^[6]。

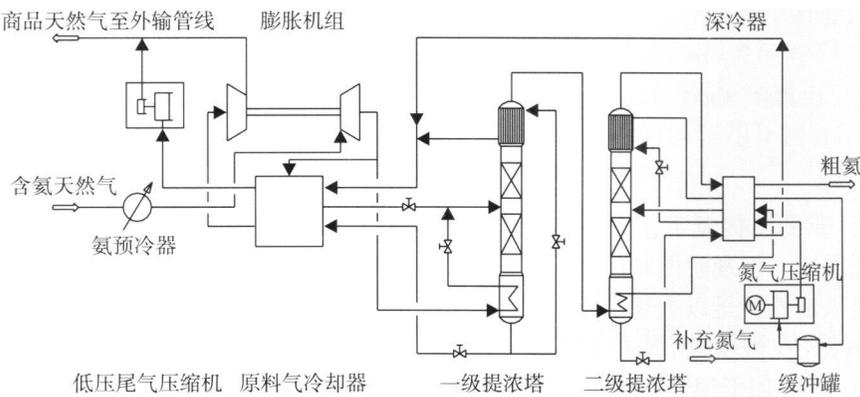


图 1 克劳特循环制冷提氮工艺流程图

2.2.2 膨胀制冷 + 氮气循环制冷两塔分离工艺

该工艺方案包括两种, 一种是采用前膨胀, 另一种采用后膨胀^[5]。

2.2.2.1 前膨胀工艺

前膨胀 + 氮循环制冷工艺方案 (工艺流程如图 2): 含氮天然气进入原料气冷却器冷却到一定温度

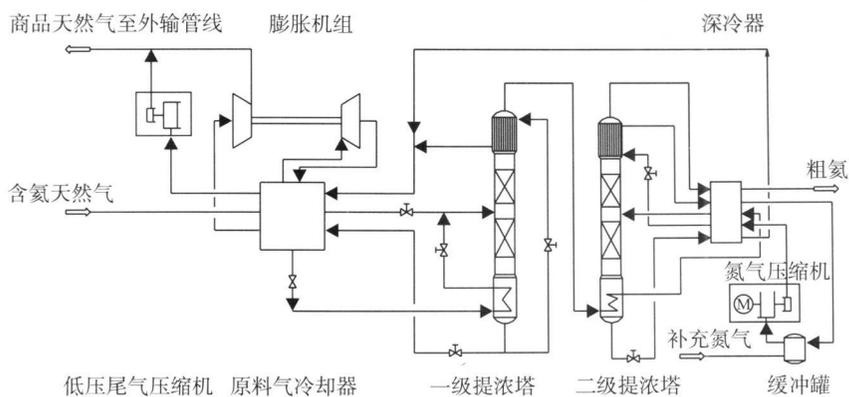


图 2 前膨胀提氮工艺流程图

后,经膨胀制冷后再次进入原料气冷却器进一步冷却,然后进入一级提浓塔,塔顶的一次粗氦气体进二级提浓塔,二级提浓塔塔顶分离出产品粗氦,一级提浓塔塔底出来的大部分液甲烷先进入原料气冷却器回收冷量后进入膨胀机增压端增压后进入商品天然气外输管线,另一部分液甲烷经节流作为一级提浓塔塔顶的冷源,再进入原料气冷却器回收冷量,最后经过低压尾气压缩机增压后进入商品天然气外输管线。二级提浓塔塔顶的冷源采用氮循环制冷。

2.2.2.2 后膨胀工艺

后膨胀+氮循环制冷工艺方案(工艺流程如图

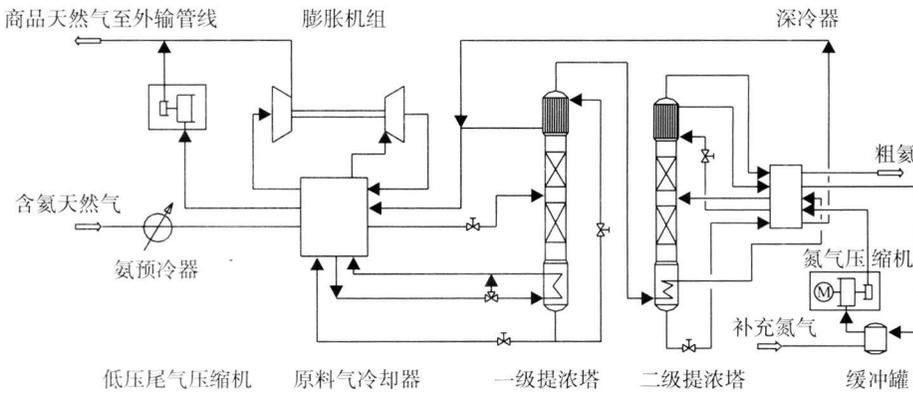


图 3 后膨胀提氦工艺流程图

3):含氮天然气进入原料气冷却器换冷后进入一级提浓塔,塔顶的一次粗氦气体进二级提浓塔,在二级提浓塔塔顶分离出产品粗氦,一级提浓塔塔底出来的大部分液甲烷先进入原料气冷却器回收部分冷量,再经膨胀制冷后进入原料气冷却器回收冷量后形成中压尾气再进膨胀机增压端增压后进入天然气产品外输管线,另一部分液甲烷经节流作为一级提浓塔塔顶的冷源后,再进入原料气冷却器回收冷量,最后经过低压尾气压缩机增压后进入商品天然气外输管线。二级提浓塔塔顶的冷源采用氮循环制冷。

通过以上介绍,非低温提氦工艺可能在能耗和材料消耗上优于低温法。但现阶段非低温工艺在天然气提氦工业中尚未成熟到足以大规模化生产的地步。据最近统计数据,在俄罗斯,共有 5 座氦生产厂,包括奥伦堡氦厂均采用低温工艺。同时根据美国氦年报的报道,目前美国 14 套从天然气中提取粗氦的装置在运行,除 2 套外均采用了低温法提氦工艺。故本文采用低温法对表 1 所示的含氮天然气进行氦气提取并作相关的比选研究。

3 低温提氦工艺技术优选研究

前面介绍的三种低温法提氦工艺,对于克劳特循环制冷工艺,其主要在 20 世纪 60、70 年代应用较为广泛,该时期的膨胀机等熵效率较低,同时膨胀机和板翅式换热器制造水平相对落后,故须采用外部制冷预冷原料气(一般采用氨制冷系统),再经过膨胀机膨胀制冷才能到达进一级提浓塔进料条件。该工艺能耗大,投资费用高。随着低温机械设备设计和制造水平的不断发展,克劳特循环制冷工艺已逐步被后两个工艺所取代。本文将对膨胀制冷+氮气

循环制冷两塔分离工艺中的前膨胀制冷与后膨胀制冷两方案作详细的技术研究。

为了满足低温法提氦工艺的要求,原料气天然气中的 H_2S 含量需 $\leq 4 \times 10^{-6}$, CO_2 含量 $\leq 100 \times 10^{-6}$, H_2O 含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。故在进入低温提氦装置之前还需要采用醇胺溶液进一步脱硫脱碳,并采用分子筛进行深度脱水。故本文采用脱硫脱碳、脱水后的干气作为低温提氦技术比选的原料气(压力为 2.2 MPa),借助 HYSYS 软件对后膨胀工艺和前膨胀工艺进行模拟计算比选,研究结果见表 2 所示。

表 2 低温提氦方案比选研究数据

项目	方案一	方案二
	后膨胀工艺	前膨胀工艺
对数平均温差 / $^{\circ}C$	5.6	4.7
产品粗氦最高浓度 /V(%)	70	65
氦气回收率 /(%)	99	99
氮气压缩机轴功率 /kW	96	124
尾气压缩机轴功率 /kW	110	113
装置最低操作温度 / $^{\circ}C$	-185	-192
投资 /万元	2 238	2 317
装置综合能耗 / $10^4 MJ d^{-1}$	42.2	50.3

从比选结果可以看出,方案二中操作温度低

(最低可达 -192°C), 不仅不利于节能, 而且对塔体材质要求高, 其主要原因是由于方案二的操作压力低所造成的。而且方案二的粗氦最高浓度较方案一低, 这将导致粗氦精制成本大幅度的增大, 如果人为的提高方案二粗氦产品的浓度, 不仅会使能耗急剧的增大, 同时要满足更低温位的塔体材质也很困难。此外, 若采用前膨胀工艺, 由于膨胀机出口压力直接决定了提浓塔的操作压力, 为了使装置稳定运行, 膨胀机操作弹性将受到较大的限制, 而使装置变工况下的适应性降低。

对于方案一, 不仅较方案二产品粗氦浓度高, 操作温度高, 综合能耗低、投资费用低, 而且该工艺可利用膨胀比灵活控制进一级提浓塔的流体温度, 且不影响换冷及分离的其他环节。故本文推荐更先进可靠、操作更灵活、能耗更低的后膨胀 + 氮循环制冷两塔分离提氦工艺来提取天然气中的氦气。

4 后膨胀 + 氮循环制冷两塔分离提氦工艺特点

本文推荐的后膨胀 + 氮循环制冷两塔分离提氦工艺有如下特点:

a 采用双塔提氦工艺, 并配以先进、高效的板翅式换热器, 利用透平膨胀制冷的同时, 充分回收装置自身冷量来预冷原料天然气, 而不需要其它外部冷源来预冷原料气, 使装置的能耗降低;

b 采用后膨胀制冷, 不仅操作压力较前膨胀制冷工艺高, 同时能够在膨胀机允许的范围内改变膨胀比, 来调节原料气预冷温度, 且不影响后续操作压力。装置操作稳定、灵活;

c 装置采用独立的氮循环制冷系统, 不仅能提供近 -190°C 的低温位, 而且独立的制冷系统, 能够很好适应变工况操作条件。

5 结论与建议

低温法工艺是目前工业上主要的提氦工艺, 本文通过对不同低温法提氦工艺方案比选研究, 推荐操作稳定可靠、不同工况适应能力强、能耗低以及经济效益好的后膨胀 + 氮循环制冷两塔分离工艺作为天然气提氦的首选工艺。但相对于工业化程度不高的非低温提氦工艺而言, 该低温法提取氦气是高耗能的过程, 单位氦的生产成本及能耗不仅与天然气中氦气浓度和装置处理能力成反比, 并且工艺设备

的差异与保冷效果也会对提氦装置能耗产生重大影响。另外氦生产成本还取决于附加产品, 如液化气(丙丁烷)、轻油等产品的产量、天然气组成、工厂所在地及地区用气输气条件。作者建议可采用以下几项措施来降低低温提氦工艺生产成本及能耗。

5.1 工艺设计

a 在可能的情况下, 提氦装置应向大规模生产发展;

b 在生产合格产品粗氦以及满足氦气收率的前提下, 进一步优化提浓塔塔顶冷凝器负荷, 氮气循环制冷系统操作压力等参数, 从而降低装置的能耗;

c 若原料气中含 C_3^+ 组分含量较多, 可在低温提氦工艺的基础上分离出价值较高的液化气和轻油, 若条件允许, 可生产一定量的 LNG 使装置产品多样化的同时提高装置经济效益。

5.2 设备选型

a 原料气预冷器、深冷器等冷换设备均选用板翅式换热器, 其热端温差应 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ 为最佳。膨胀机选用等熵效率高的透平膨胀机;

b 提浓塔建议选用压降小, 塔效率高, 操作弹性大的规整填料塔。

5.3 保冷

由于低温提氦工艺操作温度低, 为了减少冷损, 建议工艺中主要低温设备均设置在一个冷箱内统一保冷。

最后希望通过本文的研究, 能对我国天然气提氦技术的进一步发展提供很好的借鉴作用。

参考文献:

- [1] 赵力军, 吴国奇. 氦气市场及应用 [J]. 低温与特气, 1997 (4): 8-10
- [2] 疏朝龙, 庄震万, 时钧. 膜法天然气提氦 [J]. 南京化工学院报, 1994 16(1): 61-65
- [3] 陈华, 蒋国梁. 膜分离法与深冷法联合用于从天然气中提氦 [J]. 天然气工业, 1995 15(2): 71-73
- [4] 张兴. 俄罗斯科学家研制出从天然气中分离氦气新工艺 [N]. 地质勘查导报, 2006-01-24(3).
- [5] Handley J R, Miller W C. Process Requirements and Enhanced Economics of Helium Recovery from Natural Gas [J]. SPE Mid-Continent Gas Symposium, 1992 (4): 13-14
- [6] 廖维仁. 透平膨胀机制冷天然气提氦新工艺工业试验 [J]. 天然气工业, 1993 13(5): 82-86