

天然气提取氦气技术现状与发展

邢 国 海

(中国石油西南油气田公司成都天然气化工总厂)

邢国海.天然气提取氦气技术现状与发展.天然气工业,2008,28(8):114-116.

摘 要 氦气是国防军工和高科技产业发展不可或缺的稀有战略性物资之一。含氦天然气迄今仍是工业化生产氦气的唯一来源。我国氦气资源相当贫乏，含量很低，提取难度大，成本高。因此，在保护有限氦气资源的同时，研究开发先进的天然气提氦技术对于提高氦气生产的经济性、保障国家用氦安全和促进我国天然气提氦工业的发展具有重要意义。通过对目前提氦技术的分析介绍，低温冷凝法较为成熟，但能耗、成本较高；吸附法、吸收法和膜渗透法等其他提氦技术各具特点，但目前限于适用条件尚不能规模化工业应用。随着新材料、新技术的发展，天然气提氦技术不断改进创新，吸附法、膜渗透法等提氦工艺发展迅速，联产法、联合法工艺有着良好的应用前景，这些都为促进天然气提氦技术的发展提供了新的思路。

主题词 氦 提取 天然气 方法 现状 发展趋势

一、天然气提氦工业现状及意义

天然气提氦工业主要集中在美国、俄罗斯等氦气资源丰富、氦含量高的极少数国家。中国提氦工业始于 20 世纪 60 年代初，由于国外对新中国实行氦气禁运政策和国防用氦安全的需要，70 年代在四川威远气田建成国内唯一的氦气生产装置，威远气田也是我国唯一具有氦气工业开采价值的气田。但该装置限于当时科技水平和天然气利用水平，采用低温冷凝法从氦含量仅为 0.2% 的天然气中单纯提氦的成本较高。

氦气由于在卫星飞船发射、导弹武器工业、低温超导研究、半导体生产等方面具有重要的用途，因而我国对氦气的需求量越来越大，一旦在非常时期再次发生禁运，必将在更大范围内影响我国的国防安全和经济发展。因此，保护有限的氦气资源，发展自己的天然气提氦工业具有重要意义。

二、世界氦气资源状况

在所发现的天然气中，有些氦气含量可高达 8% 左右，而大多数含量低于 2%。即使是这类氦气含量很低的天然气，由于比空气中氦气含量高上千万倍，因此仍是目前世界上氦气的主要来源，见表 1、2。其中美国氦气资源占 50% 以上。

表 1 国内外某些天然气中的氦气浓度表

地 点	氦浓度 (摩尔百分数)	地 点	氦浓度 (摩尔百分数)
美国	0.024~7.5	墨西哥	0.05
俄罗斯	0.04~0.3	阿尔及利亚	0.17
英国北海	0.05~0.12	中国	0.20

表 2 各国氦气资源情况表

国 家	占有比例(%)	国 家	占有比例(%)
美国	52.0	荷兰	1.0
阿尔及利亚	24.8	澳大利亚	0.9
俄罗斯	18.5	英国	0.2
加拿大	2.5	中国	0.1

三、天然气提氦主要方法

1. 吸附法

这种方法^[1]是根据天然气中各组分在固体吸附剂表面上吸附能力的差异而将其中的氦分离出来。限于吸附剂的吸附容量，吸附法一般适用于杂质含量小于 10% 的粗氦精制中。近年来发展起来的变压吸附(PSA)即属于此类改进型。

2. 吸收法

选用适当的吸收溶剂^[2]，在一定的条件下可将沸点比氦气高的天然气中的其余组分洗涤吸收除去

作者简介:邢国海,1974 年生,工程师;1997 年毕业于原石油大学(北京)化学工程专业;现从事工艺技术管理和科技开发工作。地址:(610213)四川省成都市双流县华阳镇。电话:13688332654。E-mail:xinggh@petrochina.com.cn

而提取氦气。所用的吸收溶剂如液态氟烃、液态烷烃等。图 1 为从含氦天然气中提取氦气的一种吸收法流程简图。该法一般适用于氦气含量较高的场合,并且通常与 PSA 一起使用。

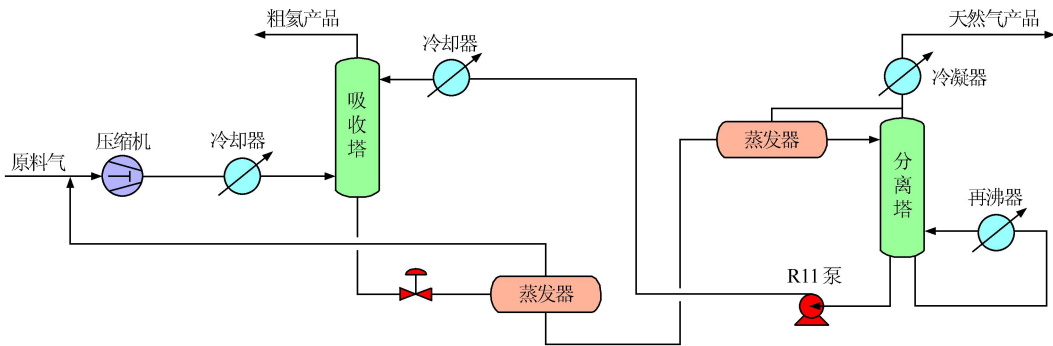


图 1 吸收法提取氦气流程示意图

3. 扩散法

利用氦气所具有的高的热扩散性能,可将天然气中的氦气浓缩提取出来。所用的扩散元件通常为石英玻璃毛细管,管壁厚度为 0.025~0.127 mm,内径与壁厚之比为 3~7,操作温度在 400~500 ℃,操作压力按具体操作条件可以在几十兆帕到数百兆帕范围内选用。经石英玻璃毛细管扩散提取的氦气纯度相当高,但因所采用的石英玻璃毛细管极细,制作不便,操作时又需要在高温和相当高的压差下进行,因此用扩散法规模化提氦尚存在许多限制。

4. 膜渗透法

随着膜材料的发展,膜渗透法提氦展现出越来越好的应用前景。各种气体对膜具有一定的渗透性能^[3],且各种气体的渗透性能各不相同,因而可以利用渗透法将天然气中的氦气提取出来。

工业上应用的渗透膜应具有:透通常数大,以保证产量并减少所需的膜面积;分离因子大,使流程简化;化学、机械和热的稳定性好,以保持长期的使用性能。

膜材对天然气各组分渗透的选择性可用分离因子 α_{ij} 来表示。表 3 为某些膜材对氦气的透通常数 k_i 和 α_{ij} 值。

表 3 某些膜材料的 k_i 和 α_{ij} 值

膜 材	k_i		$\alpha_{ij} = k_i / k_j$
	k_{He}	k_{CH_4}	$\alpha_{\text{He}-\text{CH}_4}$
硅橡胶	23.0	80.0	0.29
乙基纤维素	3.1	0.64	49
聚氟乙烯	1.8	0.00065	280

图 2 是用膜渗透法从天然气中提取氦气的流程简图,高压天然气经各级膜渗透成为产品气。

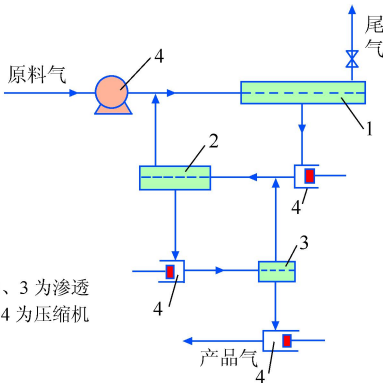


图 2 膜渗透法提取氦气流程示意图

5. 低温冷凝法

本方法是目前各国从天然气中提取氦气广泛采用的方法。通常由气源预处理净化、粗氦提取及氦气精制等工序构成。

(1) 含氦天然气预处理净化

含氦气源中的 H_2S 、 CO_2 、水分,甚至汞等杂质在进入低温装置前须净化处理,以免在低温下使管道、阀门和设备产生堵塞、腐蚀和恶化工艺条件。

常用的酸气脱除方法有:醇胺法、热钾碱法、砵胺法。提氦工艺对天然气中 H_2S 、 CO_2 残留量要求是: $\text{H}_2\text{S} \leq 4 \text{ ppm}$ [1 ppm = $M/22.4 \text{ (mg/m}^3\text{)}$, M 为分子量,下同], $\text{CO}_2 \leq 100 \text{ ppm}$ 。鉴于提氦效益考量,应优选有利于降低提氦成本的脱除方法。

脱水工艺方法:天然气提氦一般选择分子筛来精脱水,脱水深度要求小于 1 ppm,同时进一步吸附脱除残余酸性气体。

脱汞工艺方法: HgSIV 脱汞分子筛可以再生并循环使用,但设备和控制复杂;而浸硫活性炭不能循环使用,需定期更换,但设备和操作简单。

(2) 粗氦提取^[4]

天然气经二次冷凝后制得氮含量为 60%~70% 的粗氮,冷凝所需冷量由常压液甲烷、常压液氮或负压液甲烷供给。一次冷凝要求无乙烷以上的馏分,二次冷凝要求甲烷含量小于 1%。同时釜液液烃中的氮含量要小于 10 ppm,以提高氮气回收率。

(3) 氮气精制

天然气中较难液化的氢随着氮气的提浓被浓缩在粗氮中,需要在精制前将其除去。工业上一般采用催化氧化脱氢法,储氢合金等脱氢工艺也在发展中。小于 10 ppm 的残留氢在其后的高压冷凝吸附过程中与氮、少量的甲烷等其他杂质同时除去。冷源一般由常压液氮提供,可制得纯度 99.99% 以上的氮气。其他精制法如洗涤吸收法,甲烷、丙烷等天然气组分均可作为吸收剂。

四、天然气提氮技术发展

1. 膜分离和变压吸附(PSA)

近几十年来,由于合成材料和自动化技术的突飞猛进,在气体分离领域出现了膜分离和变压吸附(PSA)技术。虽然两者的机理不一致,但有一个共同点,即:不需要低温冷凝后分离气体,因此有可能在能耗和材料消耗上优于深冷法。尤其是膜材料技术指标和膜装置的规模与自控水平的不断提高,膜分离技术在气体分离领域的应用越来越成熟,对促进膜分离提氮技术进步,改造传统工艺方面将发挥重要的作用。

2. 联产法天然气提氮

中国是贫氮国家,天然气中的氮气含量很低,而天然气提氮的工艺设备多、技术路线长,单纯提氮的成本高,缺乏市场竞争力。因此在提氮的同时开发联产天然气中其他有价值的产品,如 LNG 和液氮等,对提高提氮装置的经济性具有重要意义。

以天然气提氮联产 LNG 为例,两者都需要立足于深冷工艺将天然气液化,都需要经过天然气净化、制冷液化、低温分离等一系列工艺过程,许多设备是相同或类似的,在装置投资中均占有相当大的比例,故氮气联产 LNG 或液氮可有效降低装置投资;同时,LNG 和提氮都是很耗能的,理论上液化天然气的最小功为 814 kJ/m^3 (300 K、0.1 MPa,表压)。建立一套等产量联产装置其能耗将比分别建立装置要小得多,节能效益显著。

目前,国内 LNG 市场发展迅猛,而液氮在油气田开发中也有重要用途。因此,联产法提氮具有良好的应用前景。

3. 联合法天然气提氮

在氮含量低的气田中,如果仅利用深冷法提氮,

则需要液化大量甲烷和氮,操作费用高。利用膜分离技术和深冷分离技术相结合的方法(即联合法)从天然气中提取氮气,在经济上可能更具竞争力。图 3 为一种联合法提氮工艺^[5]。

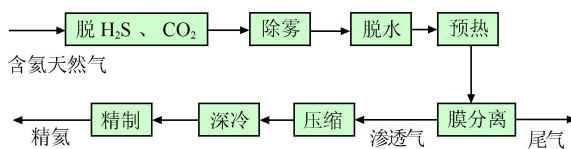


图 3 联合法提氮工艺流程图

4. 沸石吸附法提氮

沸石吸附法提氮是俄罗斯新近提出的一种采用非低温法从天然气中分离氮气的新工艺。由于这种工艺耗能小,为远离能源地区的天然气提氮提供了可能,目前尚未投入工业化应用。

该工艺将天然气在管道运输之前,依次通过多个吸附塔,先将水分和其他碳氢化合物杂质分别去除,然后将经各级分离的产物在沸石上沉淀,而其中的玻璃微珠则会将氮气吸附住,再通过加热玻璃吸附膜解析得到含氮 80% 的粗氮。

五、结束语

氮气是国防军工和高科技产业不可或缺的稀有气体,目前只能从含氮天然气中提取。我国氮气资源不仅数量贫乏,而且含量低,单纯采用深冷法开采氮气的成本高。但随着膜分离技术,联产法、联合法等提氮新工艺和 LNG 等相关产业的发展,为从天然气中经济地提取氮气提供了新的方法。因此,在保护有限氮气资源的同时加强对提氮技术和氮气资源的开发利用,推进提氮新技术的实验研究和提氮新工艺的推广应用,对于保障国家用氮安全、促进提氮技术的发展和提高经济效益具有重要意义。

参考文献

- [1] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 8-25.
- [2] 薛荣书. 化工工艺学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2004: 312.
- [3] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-40.
- [4] 化工部第四设计院. 深冷手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1973: 271-273.
- [5] 顾安忠, 鲁雪生, 汪荣顺, 等. 液化天然气技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 39-53.

(修改回稿日期 2008-07-08 编辑 赵 勤)