

用 深 冷 法 从天然气中回收氦气

廖维仁

(威远天然气化工厂)

氮是一种贵重的工业气体，在空气中含量低至百万分之五。氮主要存在于天然气中，有的含量高达百分之几，因而氮主要从天然气中提取。

氦是无色无嗅的单原子气体。它具有极低的液化温度（ -268.9°C ）、导热性好、渗透性强、比重小、化学惰性等性质，因此

氦在国防、基础科学研究、工业生产中均有重要用途。如在气冷式核发电装置中作为传热介质、低温物理研究中作致冷剂、火箭发射燃料的加压气、作深海潜水用的人造呼吸气的原料、作升浮气、某些有色金属和合金冶炼及焊接的保护气、高压高真空容器的检漏、色谱分析的载气以及在激光技术等方面

性能。

(2) 站内外管线的交叉点都要保持一定间距,并铺垫机械强度高、绝缘性能好的物块。避免管线在交叉点发生电气连接。

(3) 为了避免发生漏电故障后, 保护电流畅通无阻地流入非保护系统, 所有进出站场的非保护管线, 尤其是与油、气井连通的非保护管线, 在站场附近都要安装绝缘法兰。

(4) 用锌阳极做站场接地, 发生漏电后可以减少或避免保护电流漏入站场大地。

(5) 为避免连接绝缘法兰保护端的均压线和站场接地、或非保护管线发生电气连接。宜用电缆、不用绝缘金属跨条作均压线。

(6) 输送含有导电性流体的管线, 宜在绝缘法兰两内侧管壁上加绝缘防腐层, 以增大阻止保护电流从保护端流入非保护端的阻力。

(7) 阴极保护站应与管线施工同时进行,以便在管线投产前检查有无漏电故障,便于及时整改。

参 考 文 献

- | | | |
|-----|---|----------|
| [1] | 《钢铁企业电力设计参考资料》 | 1976年 |
| [2] | 《金属管路的地下防腐》, 严大凡等 | 1965年 |
| [3] | 《输气干线设计手册》, 四川石油设计院 | 1974年 |
| [4] | Pipe Line Corrosion and Cathodic Protection a Field Manual] | 1962年 |
| [5] | 《Materials Protection and Performance》 | 1972年11期 |

(本文收到日期 1982年3月24日)

应用。

生产方法和流程

用深冷法从天然气中提取氮，是利用氮液化温度极低难于液化的特点，在低温下全部甲烷和大部份氮气被液化，并在低温下进行精馏和吸附将粗氮分离纯化而得到纯氮。主要过程包括：原料天然气的净化和预冷、提取粗氮、纯氮生产、充装氮产品的钢瓶预处理、产品质量检验等。提氮装置所需的冷量，是籍二段串级氮密闭循环补冷和利用原料天然气本身的压力，通过焦耳-汤姆逊节流效应致冷，简称氮预冷中压林德循环。粗氮纯化装置所需之液氮，是用液甲烷预冷高压氮气密闭循环供给的。现将各单元情况分述如下。

1. 原料气的净化

一般的原料气含有硫化氢、二氧化碳及饱和水蒸汽。先经脱硫装置脱除硫化氢和大

部份二氧化碳，要求原料气含 H_2S 小于20毫克/米³、 CO_2 为200~300ppm。原料天然气在进入低温系统前应将其中的水份和 CO_2 进一步除去。原料气的深度干燥采用粗孔硅胶，是因其价格便宜，再生温度较低，净化气亦能达到较低的露点。分离二氧化碳采用5A分子筛，是因其净化度较高，使用寿命较长。

净化系统包括两组双塔式定期切换的吸附器。原料气经分离和过滤除去携带的滴状水和固体杂质，在20~30公斤/厘米²、室温下先脱水后脱二氧化碳。气体从吸附器下部进入吸附剂床层，水份和二氧化碳被吸附分离。当气体出口水份报警仪报警和二氧化碳连续指示仪达到限定值时，表明吸附周期已完，需转入再生，原料气切换入另一吸附器继续净化。

已饱和的吸附器排放余压，把提氮后的低压天然气在电炉内加热，分别从吸附器顶部通入硅胶、分子筛床层进行逆流再生，当再生气出口温度达到规定值时，就转入冷却。气体净化条件和结果见表1。

原料气经硅胶脱水后，含水量减至20~25PPm，硅胶对水份的吸附量为4~5%，经分子筛吸附后二氧化碳降为20~25PPm，其吸附量为1~1.2%。长期生产表明净化效果良好，质量稳定，能满足生产要求。对高浓度二氧化碳气体的净化，宜先采用溶剂法粗脱，后用分子筛精选。

2. 原料气预冷却

净化后的天然气进入管壳式预冷器中，提氮后的

原料天然气净化操作条件和结果

表 1

脱水 操作 条件	硅胶粒度	毫 米	φ6~8块状
	干燥床层高度	米	3.4
	脱水温度	℃	室 温
	脱水压力	公斤/厘米 ²	20~30
	再生温度	℃	进口160,出口106
	再生气量	米 ³ /公斤硅胶·小时	0.6~0.7
结 果	净化气水份含量	ppm	<25
	硅胶对水吸附量	重量%	4~5
脱二 氧化 碳 条 件	分子筛粒度	毫 米	φ6~8球状
	吸附床层高度	米	5
	再生温度	℃	进口210,出口140
	再生气量	米 ³ /公斤分子筛·小时	0.6~0.7
结 果	净化中二氧化碳含量	ppm	<25
	分子筛对二氧化碳吸附量	重量%	1~1.2

低温天然气冷却至 $-12\sim-14^{\circ}\text{C}$ ，然后进入用液氮负压蒸发的氮冷却器冷却到 $-35\sim-40^{\circ}\text{C}$ ，最后入冷箱主冷器继续冷却。氮冷却采用二级串联的密闭循环。液氮在天然气冷却器中负压蒸发后，气氮进入一段压缩机压缩，经中间水冷却器冷却，进入二段压缩机压缩到 $13\sim14$ 公斤/厘米 2 ，在水冷却器中使气氮冷凝，液氮进入储罐循环使用。

采用氮预冷原料天然气，是因液氮的汽化潜热大、价格低廉、产冷量大、调节灵活，能将原料气预冷到较低的温度，是一种较经济有效的补冷方法。

3. 提取粗氮

净化预冷后的原料气进入冷箱主冷器中，用常压蒸发的液甲烷含量较大的低温气冷却至 $-115\sim-125^{\circ}\text{C}$ ，通过节流阀从 $20\sim30$ 公斤/厘米 2 减压到 $12\sim15$ 公斤/厘米 2 ，进入粗氮分离塔，生产流程见图1。在此条件下大部份甲烷和部分氮气被冷凝而液化，入塔液化率为95%左右。入塔的物流分为气液两相，气相进入下塔顶的冷凝器用常压蒸发的液甲烷冷却至 $-158\sim-160^{\circ}\text{C}$ ，氮气初次被浓缩。

混合气继续上升到上塔顶冷凝器中用负压蒸发的液甲烷冷却至 $-175\sim-178^{\circ}\text{C}$ ，氮气

大部份被冷凝，氮进一步被浓缩为70%的粗氮，粗氮中的少量氢气。在以金属钡-活性氧化铝为触媒，配入定量氧在常温下反应生成水将氢除去，残存氢含量为20PPm左右，后入油封气柜计量，最后用膜式压缩机压缩到140公斤/厘米 2 ，进入干式高压罐储存，待进一步纯化处理。

节流入塔的大量液甲烷和下塔的冷凝液汇集流入下塔提馏段，与来自塔釜的蒸汽接触后流入塔釜。塔釜中的液甲烷经再沸器汽提以回收其中溶解的氮气，汽提后的液甲烷入过冷器过冷，分别节流入上下塔冷凝器作冷源。下塔冷凝器壳程的低温甲烷蒸气，依次通过过冷器、主冷器、预冷器以冷却原料气，同时自身升温至接近室温，入尾气总管作为低压用户的原料或燃料。塔顶冷凝器用活塞式真空泵抽真空使液甲烷蒸发，真空度维持在500~600毫米汞柱，负压蒸发气经回收冷后压入尾气总管输出。

为了使操作平稳并控制粗氮的质量，在下塔顶、上塔顶安装色谱自动分析仪，定时检测粗氮中氮、氧、甲烷的含量。提取粗氮的操作条件及结果见表2。

(1) 氮、氧、甲烷在氮分离塔内的分布
原料气经节流入塔，在分离压力为9~

15公斤/厘米 2 下各组分沿塔高浓度变化是：氮沿塔高逐渐被浓缩，节流气相中氮含量为2.5~4.6%，在下塔顶冷凝器中浓缩为7~13%，再经上塔冷凝器用负压下蒸发的液甲烷冷却，即可获得浓度为70~72%的粗氮；甲烷主要在下塔冷凝器中被冷凝，气相中含甲烷为8~18%，经上塔冷凝器冷凝，所获粗氮残存的甲烷为0.5~1%；氧首先在下塔中被增浓，气相中氧含量为74~

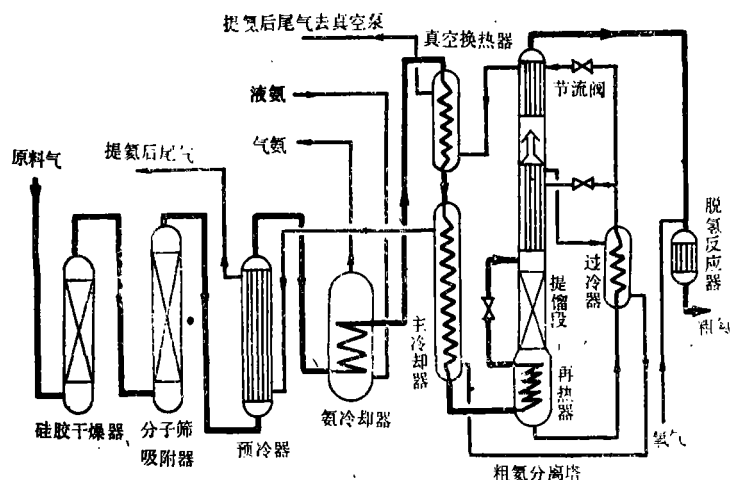


图1 提取粗氮流程

提取粗氮操作条件及结果

表 2

氮分离塔压力(公斤/厘米 ²)		9			12			15		
温 度 (℃)	主冷器出口	-125			-112			-115		
	塔 底	-130			-124			-120		
	下塔冷凝器	-158			-160			-160		
	上 塔 顶	-178			-177			-175		
气样分析结果 (%)		H ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	N ₂	CH ₄
节 流 后 气 相		2.53	30.25	67.22	3.56	34.05	62.39	4.64	40.65	54.80
下 塔 出 口 气 相		7.00	74.65	18.35	11.50	80.00	8.50	13.00	78.80	8.20
塔 顶 粗 氮		56.72	42.23	0.05	70.70	29.05	0.25	72.00	27.80	0.20
塔 底 液 相*		10*	7.69	92.31	5~10*	7.00	93.00	8~10*	7.20	92.80
粗氮收率 (%)		95			96.5			95.5		

* 塔底液相氮含量为ppm

80%，而后在上塔中大部份被冷凝，氮含量降为30%左右。

(2) 分离压力对粗氮浓度的影响

在上下塔冷却器温度不变的情况下，提高分离压力可增大对甲烷、氮气的冷凝效果。分离压力对气相中氮浓度的影响如图2。入塔原料经下塔常压液甲烷冷却至-158~-160℃，在分离压力9公斤/厘米²下其出口气相含氮气为7%左右，12公斤/厘米²下气相含氮为11.5%，在15公斤/厘米²下气相含氮为13%，表明提高分离压力可获含氮较浓的一次粗氮。

在上塔用负压液甲烷冷到-175~-178℃，在9公斤/厘米²时可得56℃左右的粗氮，在12公斤/厘米²时可得70%左右的粗氮，在15公斤/厘米²时可得72%左右的粗氮。表明分离压力越高，越能发挥负压液甲烷的冷却作用。为了获得含氮较高的粗氮，氮分离塔的压力以不小于12公斤/厘米²为宜。

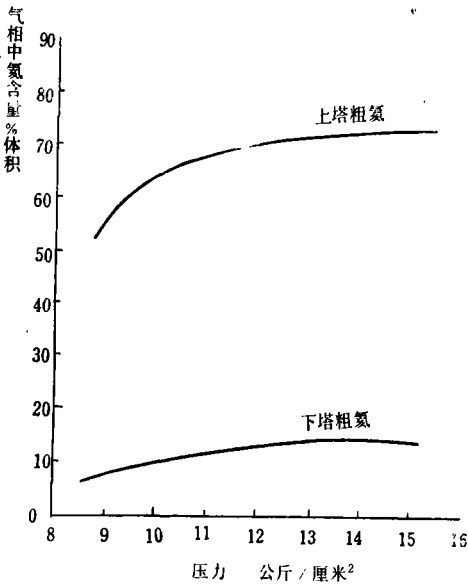


图 2 分离压力与氮含量的关系

(3) 粗氮的收率

由于氮渗透性很强，极易漏失，因此在安装调试氮分离塔时应注意密封，管道应尽可能采用焊接。先在常温下试压不渗漏，后

还需在较低温度下进行裸冷试运转,最后经较长时间保压检查,直到漏失量达到要求为合格。另要降低氮在液甲烷中的溶解损失,

主要是调节入塔温度,即要求主冷器出口与塔底温度保持 10°C 左右的温度差,使塔底再沸器的蒸发量为10%左右,以减少氮在液甲烷中的溶解损失。通过较长时间的测定,粗氮的收率可达96.5%左右,液甲烷中氮的溶解损失仅为5~10ppm,表明粗氮分离塔的分选效果良好。

4. 纯氮生产

脱氮后的粗氮用膜式压缩机升压至 $150\sim 152$ 公斤/厘米²,生产流程见图3,主要操作条件和结果见表3。高压粗氮先进入硅胶干燥器脱水,进入冷预器冷却,再进入用常

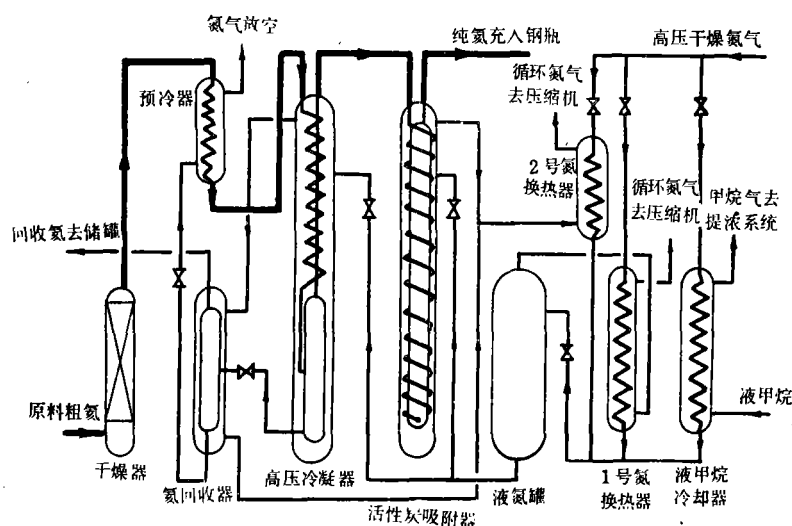


图3 纯氮生产流程

纯氮生产操作条件及结果

表3

操 作 条 件	冷凝和吸附压力	公斤/厘米 ²	150~152		
	冷凝和吸附温度	$^{\circ}\text{C}$	-196		
	氮回收器压力	公斤/厘米 ²	4~5		
	吸附气柱长	米	4		
	吸附器再生温度	$^{\circ}\text{C}$	50~55		
结 果	气体组成(体积%)	H ₂	N ₂	CH ₄	
	原料粗氮	70.70	29.05	0.25	
	冷后粗氮	98.00	2.00	—	
	冷 凝 液	2.46	95.11	2.43	
	液 氮 消 耗	公斤/米 ³ 纯氮	4~5		
	活性炭动吸附量	毫升氮/克活性炭	280~290		
	产 品 纯 度	%	99.99~99.999		
	纯 氮 收 率	%	97.50		
	氮提取总收率	%	94		
	电 耗	度/米 ³ 纯氮	70~80		

压液氮冷却的主冷却器中使其中的氮气冷凝,氮再一次被浓缩为98%左右。这一含少量杂质的高浓度粗氮,最后进入用常压液氮冷却的高压活性炭吸附器内吸附除去其中的氮、氢、氧、氮、甲烷等杂质,并在操作压力下充入预先处理合格的钢瓶内即得到纯氮。

由于吸附后氮的纯度很高,极易受其它杂质污染,为此灌装氮气的钢瓶需先经仔细处理,对试水压后的湿钢瓶用热空气吹除水份,继用红外线炉加热钢瓶并用真空泵抽真空,抽去瓶内几乎全部的水份、氧、氮等杂质,最后用纯氮冲洗一次,填入2公斤/厘米²的纯氮气作为底气,分析瓶中氧、氮、水份含量合格后,方可充入纯氮产品。

从粗氮中冷凝的液氮,由于高压下溶有少量氮气,将液氮减压至5公斤/厘米²入氮回收器,使氮闪蒸出来

并回收入粗氮罐。液氮入预冷器冷却原料粗氮，然后将氮排出。

为了保证纯氮产品质量和得到高的氮收率，在主冷凝器下部的分离器内装有高压低温电容液面计，显示被冷凝的液氮的液面变化，藉以指导即时排放液氮。另在吸附器出口装有用氢报警的放电鉴定器气相色谱仪，连续检测纯氮中的杂质含量。当报警仪发出信号即表示吸附器已饱和，切换使用另一吸附器。饱和的吸附器用低压热氮气通入其壳程加热再生，并用纯氮冲洗置换活性炭床层，后用常温氮气冷却至室温备用。

纯氮产品中的杂质分析，氮、氢、氧和氮气采用变温浓缩色谱法；一氧化碳、二氧化碳、甲烷采用氢火焰法；水份测定采用电解湿度计法，这套方法可满足总杂质含量10~50ppm的分析，并且数据可靠。

由表3可知，脱氢粗氮在150公斤/厘米²、常压液氮温度下冷凝，可使氮由70.7%浓缩为98%，氮由29%降为2%。冷凝液中主要含95%左右的氮，溶解于其中的氮为2.5%，将冷凝液减压闪蒸以回收氮，闪蒸后的富氮液中氮降为1200~1600ppm。

冷后粗氮继在同一压力、常压液氮温度下通过活性炭柱吸附除去其余杂质。所得纯氮的杂质总含量不大于10~100ppm，纯度可达99.99~99.999%，活性炭的动吸附量可达290毫升氮/克。

纯氮生产的收率为97.5%，每获一立方

米纯氮耗用液氮4~5公斤，从原料天然气提取氮的总收率为94%。

结 语

天然气提氮这一课题，通过试验研究和工业性生产，表明采用中压（20~30公斤/厘米²）氮预冷林德循环、二级冷凝蒸发分馏提浓；钨催化剂配氧连续脱氢；高压（150公斤/厘米²）液氮温度下（-196℃）冷凝、活性炭吸附提纯；用液甲烷预冷高压氮气生产液氮；并在主要生产部位设自动分析仪和实现局部操作自动化，这一整套工艺能从含氮较低（1800~2000ppm）的天然气中成功地回收氮气。该分离工艺具有产冷量大、调节灵活、氮总提取率高约94%、产品纯度高99.99~99.999%、技术经济指标合理等优点。

参 考 文 献

- [1] N. N. 盖彼令等《气体混合物分离手册》1957年
- [2] M. n. 马尔科夫, K. Φ. 巴甫洛夫《深度冷冻手册》1958年
- [3] 《Oil and Gas J.》1963, Vol 59, No5
- [4] 《Oil and Gas J.》1963, Vol 61, No39
- [5] 《Petroleum Refiner》1963, Vol40, No3

(本文收到日期 1982年4月26日)

华中地区第一条输气管道开始铺设

【本刊讯】中原油田向河南开封化肥厂输送天然气的专用管道已开始铺设，这是我国华中地区第一条输气管道。这条输气管道的铺设，必将促进河南工农业的更大发展。

这条输气管道是由石油部管道设计院设计，石油部管道局一公司负责施工的。整个管道有9036米要横穿黄河，其中有940米要通过主河道水下河床。这里流速达1.8米/秒左右，泥沙含量高，施工难度大。五月底，负责施工的管道一公司，在河南濮阳县习城集和山东明县菜口屯之间的黄河上，用了61.43吨炸药，一次爆破成型上口为20米，深2米多的大沟，给直径377毫米套入直径529毫米的穿越管线，创造了良好条件。这次爆破由于设计周密，施工精细，对黄河大堤及附近村庄毫无影响。

威66井气举排水试验及问题讨论

唐 谟 明

本文介绍威66井气举排水试验的工艺过程。根据该区有水气井的特点,提出顶部气举凡尔设置深度、阀孔直径和计算序次等方面的意见,供气举设计参考。

《天然气工业》 第4卷 第2期 1984

Gas Lift Drainage Test of Well No.66 Weiyuan and Discussion on Its Problems *Tang Moming*

The Technological process of gas-lift drainage test of well No.66 weiyuan gas field is introduced in this paper. On the basis of the characteristics of aquiferous gas wells in this area, some suggestions on the depth for gas-lift valve at the top, valve opening's diameter and calculation process are presented for reference in gas-lift design.

NGI Vol.4 No.2 1984

阴极保护系统的漏电故障及预防措施

钟 富 荣

本文用阴极保护基本计算公式,较详细地说明了阴极保护系统中漏电故障的危害。同时介绍判断保护系统漏电和查找漏电点的几种方法以及预防漏电故障的几项措施。

《天然气工业》 第4卷 第2期 1984

Electric Leakage Trouble of Cathode Protection System and Its Provision *Zhong Furong*

The endangerment of electric leakage trouble in cathode protection system is explained in detail by using the basic calculation formula in this paper. Some methods of judging electric leakage of protection system and finding electric leakage point as well as some provision against electric leakage trouble are introduced also.

NGI Vol.4 No.2 1984

用深冷法从天然气中回收氦气

廖 维 仁

本文叙述用深冷法从天然气中提取氦气的工艺过程。重点介绍原料气的净化、预冷、提取粗氦和纯氦的生产工艺。采用这种工艺,产冷量大,调节灵活,回收率高。具有合理的技术经济指标,能从含氦较低的原料气中获得高纯度的氦气。

《天然气工业》 第4卷 第2期 1984

Recovering Helium from Natural Gas by Cryogenic Method

Liao Weiren

The technology process of recovering helium by cryogenic method is described in this article. Purification, pre-cold and the production technology for extracting the raw and pure helium are emphatically introduced. This separation technology is of high cryo-efficiency, adjustment adaptability and high recovery ratio. It has reasonable technico-economical index and can obtain high-purity helium from the raw gas containing less helium.

NGI Vol.4 No.2 1984

中小功率天然气发动机 在油气田上的应用

赵源泰 张及良

本文根据油气田生产特点,着重对小功率天然气发动机提出要求。对比国外使用情况,分析了天然气发动机的仿制与改装技术方案和功率级别。并提出工作建议。

《天然气工业》 第4卷 第2期 1984

Application of Small and Medium Power Natural Gas Engine in Oil and Gas Fields *Zhao Yuantai Zhang Jiliang*

According to the production characteristics of oil and gas fields, the requirements of small power natural gas engine are emphatically presented in this paper. Based on comparing with its using results of small power natural gas engine in abroad, copying and remodeling technical plan as well as power class of natural gas engine are analyzed. Some work suggestions are presented also.

NGI Vol.4 No.2 1984