

含氦天然气低温汽液 相平衡实验研究

姚 仁 智

(四川石油管理局威远天然气化工厂)

内容提要 为测定含氦天然气低温汽-液相平衡数据,建立了一套切实可行的实验装置,该装置测得的数据为含氦天然气低温工程设计计算、新产品开发提供了可靠依据。

相平衡数据是定量分析和计算精馏、部分冷凝、吸收和节流等过程的基础。没有可靠的相平衡数据,就不能进行分离提纯设计。通过实验测得的可靠的相平衡数据,是设计计算中最希望采用的数据。

建立本实验装置的目的是测定含氦天然气在低温下的汽-液相平衡数据,有助于确定降低氦溶损,提高氦收率的最佳操作压力和温度等工作条件;也可为低温精馏工艺计算和扩大设计提供可靠的汽-液相平衡数据。

相平衡实验方法较多。如蒸汽再平衡法、循环法、流动法、总压法、泡点-露点法、色谱法、静态法、一次流过法等。

根据需求和条件,我们选择了“一次流过法”。一次流过法是一次注入原料气(可以补充),并使之逐渐达到平衡状态,确认平衡后取样分析。取样后便将平衡池内的汽体、液体排净,然后重复实验手续,开始下一次数据测定。它测定的数据有较高的准确度,装置不复杂,容易实现。通过平衡池的窥窗(中压玻璃),可直接观察池内物料状态,如液体的出现、液面的高度及搅拌情况等,便于调节控制。

实验流程及设备

相平衡实验工艺流程如图1。

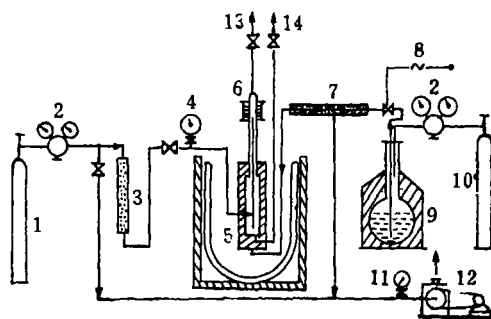


图1 含氦天然气低温汽-液相平衡工艺流程

1. 含He天然气 2. 减压阀 3. 干燥气
4. 压力表 5. 平衡池 6. 电磁搅拌
7. 粉末真空管 8. 电磁阀 9. 杜瓦瓶
10. 压缩空气 11. 真空表 12. 真空泵
13. 汽相样 14. 液相样

原料气由钢瓶经减压阀、干燥器、再经压力调节入平衡池的冷凝盘管,予冷后入平衡池的方形槽中。

冷源液氮,盛于杜瓦瓶中,由压缩空气加压,液氮经粉末真空管流向平衡池体下部,分两路逆流向上,继后流入池体另两管程,对池体进行冷凝,最后进入广口杜瓦瓶中。

液氮进入平衡池的量,由温度控制仪,通过电磁阀来调节控制。

实验时,整个系统先进行抽空。原料气是净化后的含氦天然气,用膜式压缩机压入

钢瓶内, 压力为14.7MPa左右。

平衡池是 $\phi 100\text{mm}$, $h = 203\text{mm}$ 的黄铜棒加工制作, 池中心铣有长方形槽, 槽的背向坚向钻有16个贯穿池体的孔道(孔道为冷源液氮的通道)。原料气入池前设有预冷盘管, 位于池背的洞中。

在池体上、下部, 对应设置二只铂电阻, 为测量温度元件。可测 $40 \sim -200^\circ\text{C}$ 。池上方的铂电阻为控制温度的一次元件, 使平衡池上下温差为 2°C 左右(个别达 5°C), 温差小于 0.5°C 。满足实验要求。

窥窗位于正前方。由硬质中压玻璃装成, 开缝尺寸: $15 \times 15 \times 50\text{mm}$ 。

槽底部正中开孔 $\phi 2\text{mm}$, 焊有一根 $\phi_{\text{内}} = 1\text{mm}$ 的不锈钢管, 为液相取样管。

池体上部有一根 $\phi 12 \times 1$ 、长 120mm 、上端封闭的铜管, 下端与池体方形槽相通, 内有可上下提升的搅拌器、是由软铁棒和不锈钢带叶片制成。在铜管外是电磁线圈, 套此线圈的铜管顶部开有 $\phi 2$ 孔并焊有一根紫铜管, 为汽相取样管。

为了便于观察套上广口杜瓦瓶后的平衡池内的汽液两相界面及搅拌情况, 特制的广口杜瓦瓶留有一条竖 50mm 、宽 15mm , 未镀银的观察缝。

温度、压力的控制与 测量汽液相搅拌器

1. 温度的控制和测量

平衡池温度的控制和测量是用铂电阻温度计为一次感温元件, 惠斯登直流单臂电桥为信号的转换和变送, 用检流计作测温电桥的平衡指示, 电桥显示的欧姆数, 换算成温度值即可。

平衡池是用液氮为低温冷源。液氮的量直接影响平衡池温度的升降。温度的控制是由温控电桥与精密温度自动控制仪组成, 并将其输出去触发控制电池阀的开闭, 从而改

变液氮的通入量, 以达到温度恒定。

温控仪控制精度 $1250 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。精度等级为0.04级, 温度测量精度可达 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。温度的波动幅度 $< 0.5^\circ\text{C}$, 温度测量范围 $+40^\circ\text{C} \sim -200^\circ\text{C}$ 。

2. 压力测量

压力测量是由一个精度为0.35级, 量程为 2.45MPa (25kgf/cm^2) 标准压力表来测量。压力表的最大误差为 8.6KPa 。

压力波动范围能控制在 $\pm 9.8\text{KPa}$ 。

3. 电磁搅拌器

为使汽-液相充分接触, 加快平衡, 采用密封上下提升式搅拌器, 搅拌频率为 1Hz 。

取样及成分分析

相平衡实验的汽液相组分常量 He 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 及微量 He 、 H_2 均采用气相色谱进行分析。

常量分析最大误差 $\pm 1\%$; 微量部分最大误差 $20 \sim 30\%$ (ppm级)。

取样和分析时的操作是否正确, 是相平衡数据最大误差的来源, 所以取样时应注意:

(1) 一定要达到平衡之后才取样。

(2) 取样时应尽量避免破坏平衡, 取样前将压力略升高于原定压力的 1% , 而在取样时允许降压 1% 左右。

(3) 取样时进气速度应均匀, 液相较汽相略快。

(4) 避免液相入汽相或汽相入液相, 产生污染。

每一个实验条件, 分析数据至少重复三次以上, 认为该条件下的数据可靠了, 再改作下一条件实验。

实验方法和步骤

1. 准备工作。天然气充入钢瓶使压力达

到13.7~14.7MPa,液氮灌满杜瓦容器两瓶以上,压缩空气充入钢瓶,使压力达到13.7~14.7MPa。

2.压力、温度测控仪表处于正常状态,分析仪器、载气稳压电源正常。

3.用原料气吹扫,置换整个系统2~3次后关闭取样阀,然后启动真空泵,抽空全系统。

4.抽合格后停真空泵,关闭通真空系统

阀门,系统通入原料气。升压、检漏系统压力不降,确认不漏后套上广口杜瓦瓶。

5.通入液氮降温,随时补充原料气,以保持所需压力的恒定,启动温度测控仪器。

6.压力、温度达到指定值后启动搅拌器。

7.稳定温度、压力在半小时以上无波动,即认为汽液两相已达到平衡,可以取样分析。

含氦天然气低温汽-液相平衡数据表

表 1

条 件		汽 相 组 分 (mol %)					液 相 组 分 (mol %)				
压力 KPa	温度 ℃	He	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ (ppm)	He (ppm)	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ (ppm)
392	-145	2.56	<0.5	35.5	61.44	20	14	<0.5	2.5	97	<20
784	-135	3.32	<0.5	30.6	66.08	213	79.7	<0.5	4	95.5	<20
804	-135	3.78	<0.5	34	62.22	296	101.9	<0.5	3	97	<20
883	-127	0.405	0.33	13.9	85.37	208.5	11.25	0.145	2	97.86	7.6
	-129	0.97	0.51	22.23	76.29	135.6	28.17	0.16	3.05	96.78	<20
	-132	1.94	0.45	30	67.94	138	43.33	0.26	4.11	95.8	<20
	-134	4.1	0.49	34.77	60.71	275	101	0.153	5.9	93.94	<20
981	-125	0.36	0.37	13.95	85.49	25.5	<50	0.387	1.27	98.68	<20
	-129	1.36	0.32	26.3	72.29	101.17	41.97	<0.5	3.65	96.35	<20
	-134	7.46	0.37	34.43	57.74	451.3	205.8	<0.5	5.62	94.38	<20
1078	-125	0.742	0.29	19.97	79.12	90.1	32.6	0.22	2.84	97	<20
	-129	2.52	0.38	29.43	67.67	176.6	86.05	0.28	4.99	94.9	<20
	-134	10	0.27	31.3	58.4	489.7	414.3	0.13	6.63	93.2	<20
1177	-125	1.69	0.42	24.8	73.3	120.7	27.3	<0.5	3.34	96.66	<20
	-129	4.36	0.38	29.57	65.7	325	212.5	0.19	6	93.8	<20
	-134	17.14	0.36	32.1	50.4	322	308	<0.5	5.76	94.3	<20

取样完毕后,将管道、平衡池内之气体、液体排尽。一次实验结束。

同一条件,需重复三次以上,到分析数据十分接近为止。

8.平衡时间:指定压力、温度不变时起,到取样时止。这段时间称为平衡时间。我们曾延长时间到60、80、85 min。其结果与30 min取得的数据一致。取平衡时间为30 min可满足。

数据及讨论

本实验装置建成后,作了两次调试和两次数据测定。见表1(见上页)。

1.氦的等温线见图2,氦的等压线见图3。从图2、3可知:在液相中,氦浓度随温

度的降低、压力的增大而增加。在 -125°C 这条等温线的氦含量最低。压力降低,溶解在液相中的He(氦溶损)减少。压力在1.78MPa(表压)以下,氦溶损最少(10~20ppm)。

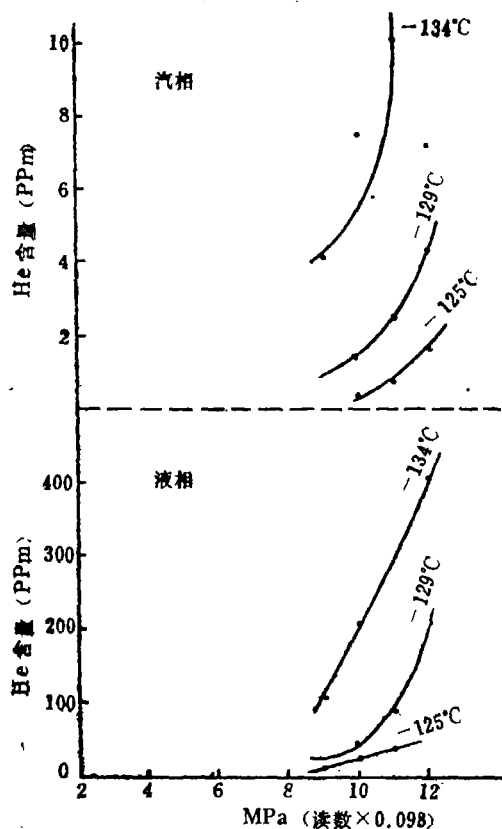


图2 氦在含氮天然气中的相平衡等温线

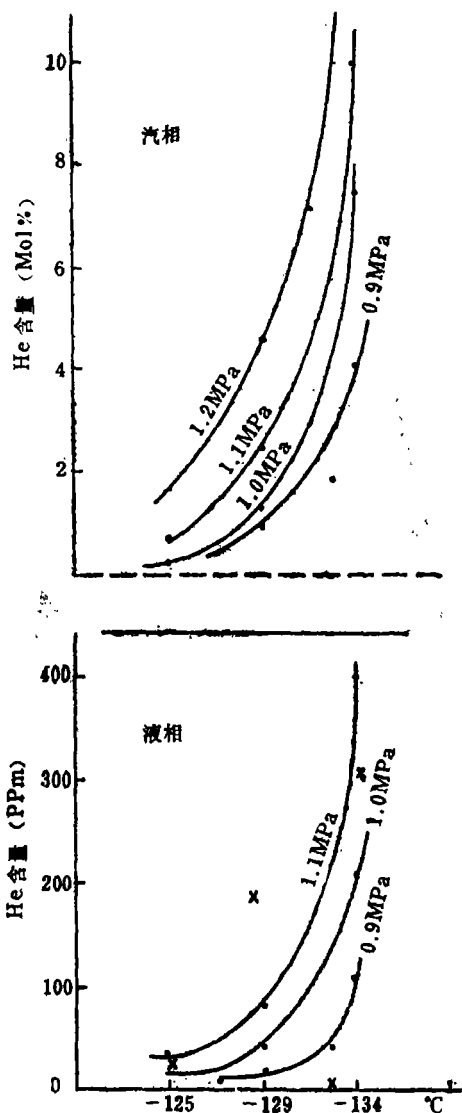


图3 He相平衡等压线

在气相中,氦的浓度随温度降低、压力升高而增加。所以,从提高收率、减少He溶损、降低分馏塔的高度出发,液化天然气提

氮的提浓塔的塔底温度以 -125°C 、 1.78MPa

左右操作为宜。

2. N_2 的等温线、等压线见图4、图5。

从图4、5可知： N_2 在液相中的浓度，是随温度降低、压力增大而增加的。

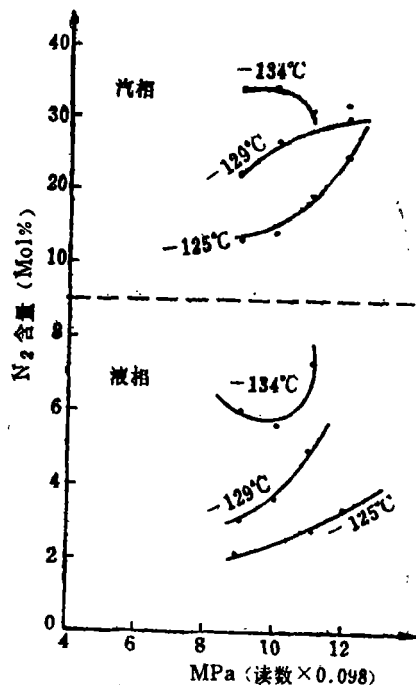


图4 N_2 在天然气相平衡中的等温线

在气相中， N_2 的浓度亦是随温度降低、压力增加而增加的。所以，分离 N_2 的操作条件应取低温，在对分离氮有利的前提下，选取较高压力。

3. H_2 的等温线、等压线见图6、7。

H_2 在液相中的量均小于20ppm，曲线画不出来。 H_2 在汽相中的浓度是随压力增大、温度降低而增加。此规律与He相似。

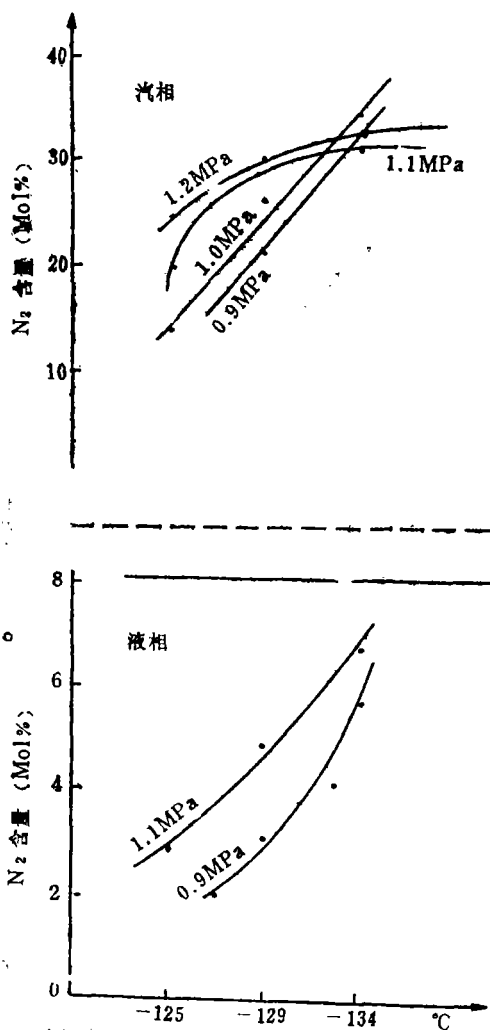


图5 N_2 在含氮天然气中的相平衡等压线

实验所测得低温相平衡数据，为有关天然气低温工程设计计算、新产品开发提供了可靠依据。我们设计4N5~5N超高纯甲烷精馏塔时，就是用我们自己测定的数据，已获圆满成功。

结 论

1. “一次流过法”低温相平衡实验装

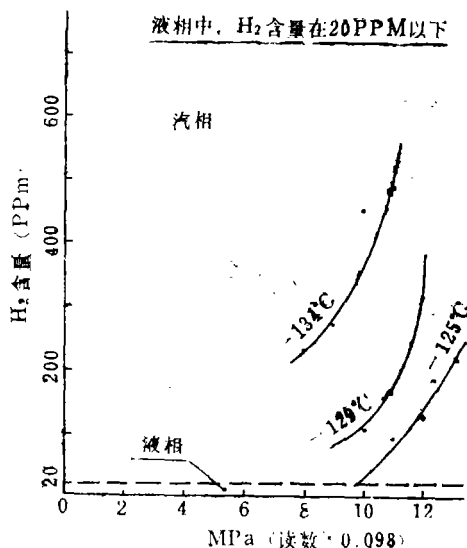


图6 氢在含氮天然气中的相平衡等温线

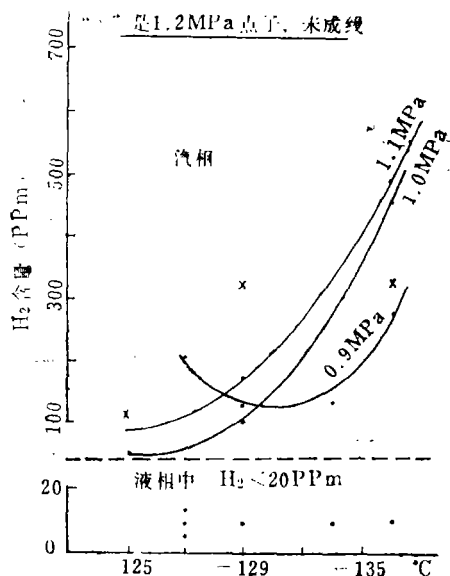


图7 H_2 在含氮天然气中的相平衡等压线

置,测定含氮天然气在低温下的汽-液相平衡数据是可行的,能满足要求,可为改进提氮工艺及设计服务。液化天然气提氮的提浓塔底温度以 -125°C 、压力为1.18MPa左右

操作为宜。这时氮溶损最少(10~20ppm)。

2.为自制的电搅拌器,效果好。平衡池没有“窥窗”,可观察池内情况,避免取样时汽液相混合;温度控制测量仪性能稳定,符合要求。压力虽为手调,仍能满足实验需要;自制的“粉末真空绝热杜瓦管”输送液氮,减少了液氮气化损失,使用效果良好。

参加本工作的同志有:陈化荣、陆卫东、李征幸、余辉琴、漆帮蓉、王学芳、胡素珍等。

参 考 文 献

- [1] 化工部第六设计院 《化学工程》 1975年6月
- [2] 化工部第四设计院 《深冷手册》(下册) 1979年7月第一版
- [3] 浙江大学低温工程教研组 《低温过程及设备》(下册) 1976年7月
- [4] 浙江大学低温工程教研组 《深冷分离》 1976年7月
- [5] 浙江大学低温工程教研组 《气体液化》 1976年7月

(本文收到日期 1986年10月29日)

固井催凝—单用锅炉车蒸汽循环法

一种促使固井后水泥早期凝固的新工艺方法——单用锅炉车蒸汽循环法,最近在川西南矿区综合大队井下作业中队试验成功。

四川石油管理局川西南矿区深井固井后一直采用常温候凝法,全井水泥凝固至少要花35天时间。影响了固井质量、钻井周期和钻井成本。

1986年该矿综合大队在热水循环法的基础上进行了革新,改用单用锅炉将水烧成蒸汽后直接向井里注入蒸汽,把注入温度提高到 170°C 。使井底返出温度达到 100°C 的技术要求。在音20井试验获得成功后,继后又在包12井、界19和包7井实施也 同样收到了很好的效果。实践证明,使用蒸汽循环法水泥催凝时间只需5天,防止了固井后因候凝时间长而发生串槽弊病。

蔡仲华 供稿

Way for Raising Capacity of Water Withdrawal by Gas Lift and Application of WQ-1 Inverse Lift Working Barrel

In view of adaptability and effectiveness of the technology of water withdrawal by gas lift for the flooded wells with low pressure and high permeability in Weiyuan Field Gas and through use, improvement, comparison and analysis, the article demonstrates that the WQ-1 inverse lift working barrel and relevant inverse lift system is a new gas lift technology having a large capacity of water withdrawal and more mobility and universality.

Zhang Deshan

STORAGE /TRANSPORTATION / SURFACE CONSTRUCTION

Design and Trial-Manufacture of GY-82 Superhigh Pressure Vessel

From material selection, structure, calculation, manufacture and detection etc., the design and trial-manufacture of GY-82 superhigh pressure vessel are more comprehensively summarized in this paper. It can give a reference to the departments of designing, manufacturing and detecting the single-layer integral forging superhigh pressure vessel.

Liu Laifu

CAS PROCESSING AND UTILIZATION

Industrial Test of Selective Removal of H_2S by Using Aqueous MDEA at Pressure

The industrial test of selective removal of H_2S by using aqueous MDEA at pressure had been done on the first desulfurizing unit at Dianjian Branch of Chuandong Natural Gas Purificating General Plant. When the handling capacity in one unit is $135 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, pressure 4 MPa and R 7-10, the concentration of H_2S in sour gas is not less than 20% the quality of purified gas is stable and up to standard, and so it not only satisfies the quality requirement of sour gas for the succeeding split-stream Claus unit but also obviously reduces the consumption of the unit and the loss of natural gas processing, obtaining more economic benefit.

Wang Kaiyue

Experimental Research on Low Temperature Gas-Liquid Phase Equilibrium of Helium-Containing Natural Gas

In order to determine the data of low temperature gas-liquid equilibrium of helium-containing natural gas, a set of feasible experiment unit is set up and the data measured from which can provide a reliable basis for low temperature engineering design calculation of helium-containing natural gas and new product development.

Yao Renzhi