

低品位含氦天然气氦气提浓工艺的研究

范瑛琦^{1*}, 李保军², 盖丽梅³

(1. 中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083; 2. 北京艾氛科技有限公司, 北京 100096;
3. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 临港石油天然气储运技术国家地方联合工程实验室,
浙江省石油化工环境污染控制重点实验室, 浙江 舟山 316022)

摘要:对近年来常见的深冷、膜+深冷、膜分离 3 种含氦天然气提浓工艺进行了模拟, 希望找到更为经济的氦气提浓方式, 从而为国内低品位含氦气田的经济利用提供有益的参考。模拟发现, 对于氦气体积分数为 0.0416% 的天然气, 膜分离技术可以大幅降低氦气提浓过程的能耗, 3 种提浓工艺中, 膜分离工艺单耗最低、氦气收率最高。因此, 目前对于低品位含氦天然气提浓过程, 膜分离工艺是最为适合的提浓工艺。

关键词:天然气; 氦气; 深冷; 膜分离

中图分类号: TE644

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0232-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.041

Research on enriching helium from low-grade helium-containing natural gas

FAN Ying-qi^{1*}, LI Bao-jun², GAI Li-mei³

(1. Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China; 2. Beijing Eifon Petrotech Company, Beijing 100096, China; 3. United National-Local Engineering Laboratory of Harbor Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Key Laboratory of Petrochemical Environmental Pollution Control, School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: In order to obtain more helium resources more economically and ensure China's national economic security, three kinds of common helium-containing natural gas enrichment process in recent years, namely cryogen, membrane-cryogenic and membrane separation, are simulated to provide a useful reference for the economic utilization of low-grade helium-containing gas fields in China. It is found through simulation that as for natural gas with a helium content of 0.0416% in volume, the membrane separation technology can greatly reduce the energy consumption of the helium enrichment process, and exhibits the lowest unit consumption and the highest helium yield among these three enrichment processes. Therefore, at present, the membrane separation process is the most suitable enrichment process for low-grade helium-containing natural gas.

Key words: nature gas; helium; cryogenic; membrane separation

氦气作为一种不可再生的战略性稀有气体, 在军工、科研、半导体、医疗、石化、航空航天、航海等领域中都具有无可替代的作用, 是国家重要的战略资源^[1]。目前为止, 氦气主要来自于含氦天然气^[2-3]。因此, 天然气提氦技术便成为提氦领域的主要研究方向。

一个完整的天然气提氦过程大致可分为预处理、提浓、精制 3 个阶段。

预处理阶段主要是为了脱除轻烃、碳、硫、汞和水分等影响天然气和氦气质量的杂质, 提浓阶段主要是脱除氦气中的氮和甲烷等杂质, 精制阶段进一步去除其中的氢和提浓阶段未能脱除完全的少许杂质, 得到符合要求的氦气产品。在 3 个阶段中, 提浓阶段氦气需要提浓几十甚至百倍, 需消耗大量能量,

成为 3 个阶段中最为耗能的一个环节, 也成为现阶段节能研究最多的一个环节。

深冷工艺^[4]是最早出现的提浓工艺, 且也是目前唯一大规模工业化的从天然气中提浓氦气的方法^[5-6]。操作方法为: 将含有氦的天然气作为原料, 通过 2 台深冷精馏塔, 先后进行脱甲烷和脱碳操作, 将天然气中绝大部分的甲烷、氮气及沸点高于甲烷的杂质依次脱除, 从而在第二级提浓塔塔顶获得较高浓度的氦气^[7]。深冷工艺包括克劳特循环工艺^[8]、膨胀制冷+氮气循环制冷工艺^[9]、混合冷剂+氮气循环制冷工艺^[10]。由于氮气和甲烷的液化温度都很低(分别为-196、-161.5℃), 精馏分离时需要消耗大量能源, 氦气提浓能耗较高^[11]。

随着科技的进步, 尤其是在化工领域的进步, 新

收稿日期: 2024-09-18; 修回日期: 2024-11-22

作者简介: 范瑛琦(1984-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事化工新能源、新工艺开发工作, 通讯联系人, 010-82368312, fanyq.ripp@sinopec.com。

的氮气提浓方法陆续被提出^[12]。其中,吸附法^[13-14]和膜分离^[15]法由于具有安全性高、常温操作、生产负荷调节方便等优点,受到人们越来越多的关注^[16]。由于氮气的吸附性能较天然气中其他气体最弱,因此,可选用合适的吸附剂将氮气提取出来。但由于天然气中氮气含量极低,需将包括甲烷在内的大量气体吸附下来,因此,吸附剂用量较大,操作困难且投资高。所以,一般不采用吸附法直接从原料天然气中提纯氮气。

20世纪50年代,美国Bell公司试验了毛细管渗透提取氮气的方法^[9],这是膜法提氮的最初探索。此后随着膜分离技术的不断进步,膜分离^[17]技术开始逐渐进入氮气提浓领域的工业应用,科研人员陆续开发出了多级膜分离^[18]、膜分离+深冷^[19]、膜分离+变压吸附^[20]等众多天然气提氮工艺。

我国氮气资源量仅占世界资源量不到2%,且多为氮气体积分数低于0.1%的低品位氮气田^[5],开采难度极大^[20]。因此,寻找合适的低品位天然气提氮工艺,降低提氮成本,增加提氮工业的经济效益,成为国内开发引进新的提氮技术的关键指标。

本文中使用的 Aspen Hysys 软件对国内某天然气田氮气体积分数为0.0416%的低品位含氮天然气进行了常见的深冷、膜+深冷、膜分离3种氮气提浓工艺模拟,从资源利用率和提氮能耗等方面对3种技术进行对比,希望能为国内低品位含氮天然气田的利用提供有益的参考。

1 工艺流程

国内某气田含氮天然气的压力、流量及组成见表1。分别采用深冷、膜+深冷、膜分离3种工艺(深冷采用后膨胀制冷+氮气循环制冷工艺)对该股天然气进行处理,为充分利用氮气资源、节省能耗,要

求氮气收率不低于90%。

表1 国内某气田含氮天然气组成 %

组成	体积分数	组成	体积分数
甲烷	98.5313	氮气	0.0416
乙烷	0.2998	水	饱和水
二氧化碳	0.6311	氢气	0.0150
氮气	0.4812		

注:温度50℃,压力4.2 MPa(表压,下同),流量 $6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

深冷分离法提氮的工艺流程如图1所示。含氮天然气首先通过吸附塔脱除二氧化碳和水,再进入预冷器将温度降至 -70°C ,通过节流阀节流至3 MPa,再进入一级提氮塔塔底再沸器,换热至 -85°C 后进入一级提氮塔,在塔底脱除大部分的甲烷及重烃,塔底液通过节流阀节流至0.8 MPa,与二级提氮塔的塔底液混合后进入一级提氮塔的塔顶冷凝器,温度为 -126.6°C ,换热后返回预冷器再次换热,再经压缩机增压至7 MPa,进入天然气产品外输管线。此时一级提氮塔塔顶的塔顶气中氮气体积分数为5.1%,此外还含有甲烷、氮气和氢气等杂质,称为贫甲烷气。贫甲烷气在二级提氮塔的塔底再沸器中换热至 -117°C ,进入深冷器中,进一步冷至 -130°C 进入二级提氮塔。在二级提氮塔中,几乎所有的甲烷、大部分的氮气在塔底被脱去,塔底液节流至0.81 MPa、 -148.9°C 后进入深冷器,升温至 -130°C 后与一级提氮塔的塔底液混合。此时,二级提氮塔的塔顶气中氮气体积分数为61.7%,此外还含有氮气和氢气等杂质,称为粗氮气。二级提氮塔塔顶的冷凝器靠外加的氮气膨胀制冷循环提供冷量。氮气经压缩机增压到2 MPa后,进入深冷器冷至 -150°C ,再经氮气膨胀机膨胀至0.04 MPa、 -192.9°C ,进入二级提氮塔塔顶冷凝器,换热后依

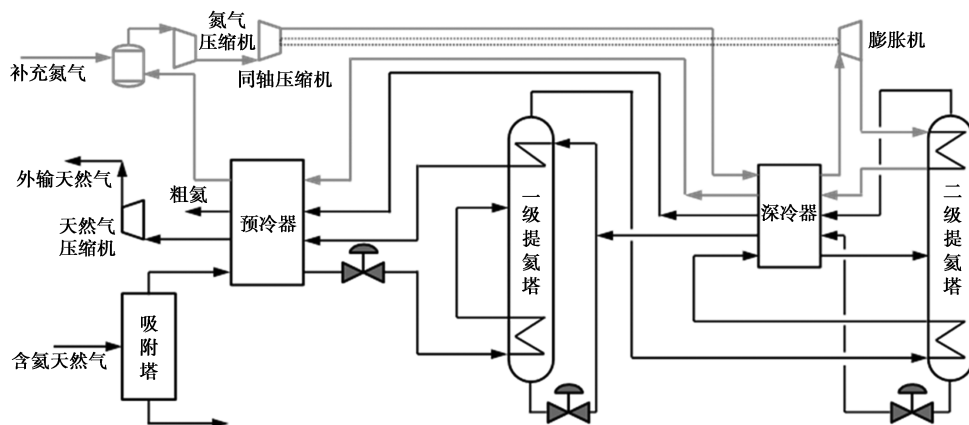


图1 深冷法氮气提浓工艺流程示意图

次进入深冷器、浅冷器换热,然后和补充氮气混合后返回氮气压缩机入口,完成制冷循环。

膜+深冷提氮的工艺流程如图 2 所示。含氮天然气加压至 7.1 MPa,先通过膜分离器,将其中的氮气预提浓,经压缩机增压至 3.2 MPa,然后通过吸附塔脱除二氧化碳和水后,进入预冷器将温度降至 -81℃,进入一级提氮塔塔底再沸器,换热至 -85℃后进入一级提氮塔,在塔底脱除大部分的甲烷及重烃,塔底液通过节流阀节流至 0.8 MPa,与二级提氮塔的塔底液混合后进入一级提氮塔塔顶冷凝器,温度为 -126.6℃,换热后返回预冷器再次换热,再经压缩机增压至 7 MPa,与膜分离渗余气混合后进入天然气产品外输管线。此时一级提氮塔塔顶的塔顶气中氮气体积分数为 17.3%,此外还含有甲烷、氮

气和氢气等杂质。称为贫甲烷气。贫甲烷气在二级提氮塔的塔底再沸器中换热至 -120℃,进入深冷器中,进一步冷至 -160℃后进入二级提氮塔。在二级提氮塔中,几乎所有的甲烷、大部分的氮气在塔底被脱去,塔底液体节流至 0.81 MPa、-139.2℃进入深冷器,升温至 -130℃与一级提氮塔的塔底液混合。此时,二级提氮塔的塔顶气中氮气体积分数为 61.9%,此外还含有氮气和氢气等杂质,称为粗氮气。二级提氮塔塔顶的冷凝器靠外加的氮气膨胀制冷循环提供冷量。氮气经压缩机增压到 2 MPa,进入深冷器冷至 -125℃,经氮气膨胀机膨胀至 0.04 MPa、-192.3℃,进入二级提氮塔塔顶冷凝器,换热后依次进入深冷器、浅冷器换热,然后和补充氮气混合后返回氮气压缩机入口,完成制冷循环。

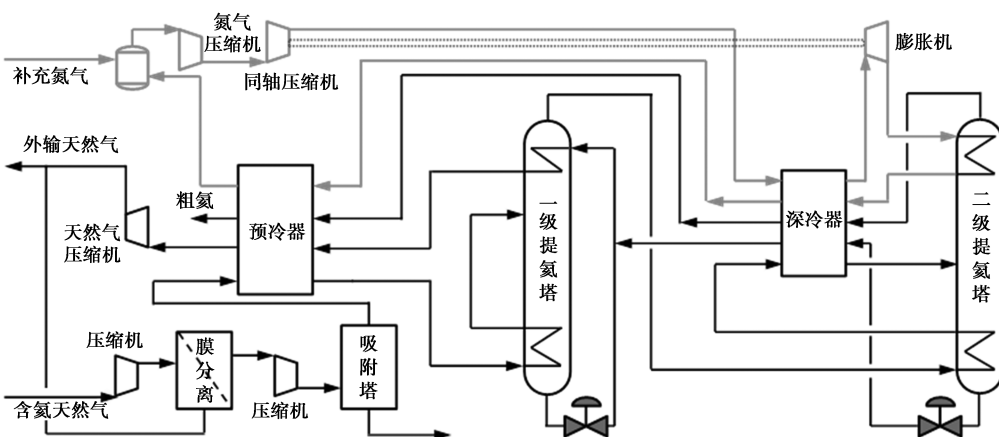


图 2 膜+深冷氮气提浓工艺流程示意图

膜分离法提氮的工艺流程如图 3 所示。含氮天然气加压至 7.1 MPa,经一级膜分离器分离后,一级膜分离的渗余气进入天然气产品外输管线作为天然气外输;一级膜分离的渗透气经加压冷却后进入二级膜分离器,二级膜分离的渗余气和三级、四级膜分离的渗余气一起返回一级膜分离前,和原料含氮天然气混合送入一级膜分离器,二级膜分离的渗透气加压冷却进入三级膜分离器,三级膜分离的渗余气

和二级、四级膜分离渗余气汇合,三级膜分离的渗透气加压冷却进入四级膜分离器,四级膜分离的渗余气和二级、三级膜分离渗余气汇合,四级膜分离的渗透气成为粗氮产品气,加压送出界外,其中的氮气体积分数可达到 63.8%,此外还含有甲烷和氢气等杂质。

使用 Aspen Hysys 对 3 种工艺进行模拟,从装置总能耗、粗氮浓度、粗氮回收率 3 个方面进行综合对比,从中选取最优提氮方案。

2 结果与讨论

使用 Aspen Hysys 对 3 种工艺进行了模拟,模拟过程不考虑分离过程的热量损失。模拟结果如表 2 所示。

表 2 3 种工艺模拟结果对比

项目	深冷	膜+深冷	膜分离
氮气收率/%	95.55	93.80	99.30
粗氮体积分数/%	61.71	61.89	63.73
总能耗/kW	25469.06	15688.94	15621.26
提浓单耗/(kW·m ⁻³)	256.31	160.83	151.27

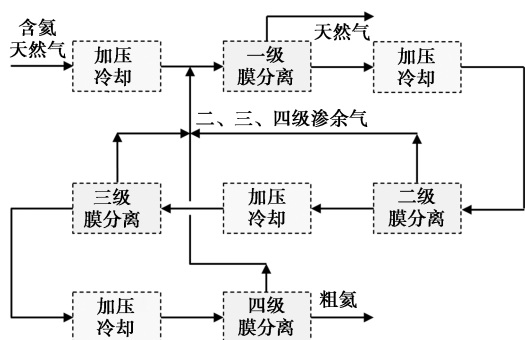


图 3 膜分离法氮气提浓工艺流程示意图

从表2中可以看出,从氮气回收率来比较,3种工艺均满足了氮气收率不低于90%的要求,其中膜分离工艺回收率最高,深冷次之,膜+深冷最低。由于深冷提氮工艺为了节省能耗、充分利用工艺过程的冷量,采用了工艺物流间互相换热技术,为保持热平衡,导致系统提供的热量不足使更多氮气从塔底蒸发上去,使氮气回收率较低;而膜分离工艺没有热平衡的限制,仅依靠分离膜两侧的压差来保证氮气的传输,因此,在压差足够的情况下,氮气收率可以做得更高。

从总能耗和氮气提浓单耗2项来看,深冷提氮工艺的能耗分别是膜+深冷和膜分离提氮工艺的1.59、1.69倍。为更好地理解这部分能量差异产生的原因,把整个提浓过程的能耗人为分为3个部分:①分离过程产生的能耗,这部分能耗对于深冷工艺来说主要就是制冷压缩机产生的能耗,对膜分离过程来说,这部分能耗就是渗透气升压产生的能耗;②复压过程产生的能耗,这部分能耗就是将压力降低后的工艺气升压到原料气(4.2 MPa)压力时产生的能耗;③压缩过程产生的能耗,这部分能耗就是提浓后的天然气压力增压到外输压力(7.0 MPa)时产生的能耗。对于深冷工艺,分离过程直接的唯一推动力就是热能。从图2可以看出,这部分热能的获得分别是通过工艺气节流降压和外加氮气节流膨胀获得的,是由压缩气体的势能转化来的,而这部分势能又是由外加的压缩功补充和恢复的。因此,该工艺气复压过程的机械功和氮气压缩过程的机械功转化为分离能量时经历了机械功→势能→热能2个能量转化阶段,能量利用效率不高;同时从图2还可以看出,该工艺的增压过程只是单纯地将天然气压力升到了7.0 MPa,升压后的天然气并没有参与分离过程,这导致了该工艺的能量利用效率更低。对于膜分离工艺,从图3可以看出,虽然该工艺过程也被人为划分为了分离、复压、增压3个过程,但复压和增压过程消耗的机械功在转化为压力势能后,都直接参与了分离过程,而分离过程产生的损耗也就是压力势能的损耗,外加机械功转化为分离能量时仅经历了机械功→势能的转化,能量利用效率较高。对于膜+深冷工艺,从图2可以看出,虽然和深冷工艺一样,分离过程也存在机械功→势能→热能2个能量转化阶段,但由于膜分离过程的引入,使得参与这一转换过程的工艺气只占原料气的10%左右,大大减少了能量损耗;同时,从图3还可以看出,由于深冷过程的存在,该工艺仍有一部分机械功转化为

压力势能后仅提高了天然气外输压力,并没有参与分离过程。最终的表现就是其能耗介于深冷工艺和膜分离工艺之间。

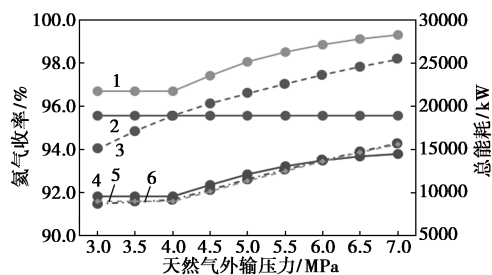
为更直观地理解3种工艺能耗的差异,将提浓过程各个阶段产生的能耗直观地列在表3中。

表3 不同工艺能耗分布

流程	深冷	膜+深冷	膜分离
总能耗/kW	25469.06	15688.94	15621.26
分离能耗/kW	550.62	6902.35	8471.70
复压能耗/kW	19004.32	2348.64	544.98
增压能耗/kW	5914.13	6437.96	6604.58
总分离能耗/kW	19554.94	14967.99	15621.26
单纯增压能耗/kW	5914.13	720.96	—
总分离单耗/(kW·m ⁻³)	196.79	153.44	151.27

从表3可以看出,由于能量利用效率的影响,用于分离过程的能耗,深冷最高,膜分离次之,膜+深冷最低,但由于回收率的影响,从单耗来看,仍然是膜分离最低,膜+深冷次之,深冷最高。

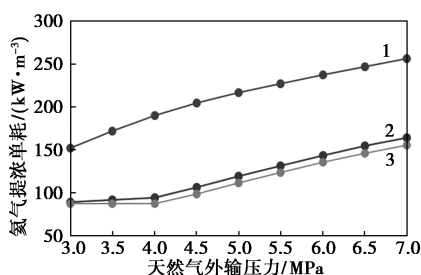
从表3可以看出,与深冷工艺不同,膜+深冷和膜分离工艺,压力势能都参与了分离过程,因此当外输压力发生变化时,当保持氮气提浓结果不变时,收率必然会发生相应的变化,而深冷工艺由于是一个后加压过程,外输压力的变化对收率并没有影响。因此,当外输压力变化时,对各提浓工艺单耗的影响必然不同。为进一步考察天然气外输压力对不同工艺分离单耗和收率的具体影响,进一步模拟了天然气外输压力3.0~7.0 MPa间的变化,当保持各工艺粗氮产品气浓度基本不变时,各分离工艺总能耗和提浓单耗的变化如图4、图5所示。



1—膜分离收率;2—深冷收率;3—深冷总能耗;
4—膜+深冷收率;5—膜分离总能耗;6—膜+深冷总能耗

图4 天然气外输压力对总能耗和氮气收率的影响

从图4中可以看出,随着天然气外输压力的升高,深冷工艺收率不变,膜+深冷和膜分离工艺收率逐渐升高。这是因为,外输压力的变化对提浓塔操作没有影响,因此,压力变化,深冷工艺收率不变;而膜分离工艺中,由于分离膜的分离推动力是分离膜



1—深冷工艺;2—膜+深冷工艺;3—膜分离工艺

图 5 天然气外输压力对工艺单耗的影响

两侧的压差,因此,外输压力增加,分离推动力增加,当保持提浓后氦气浓度基本不变时,分离膜收率必然升高;膜+深冷工艺中,由于外输压力虽然对提浓塔操作没有影响,但对膜分离过程仍有影响,因此,也会表现出系统的总收率随外输压力的升高而升高的现象。从图 4 还可以看出,随外输压力的升高,分离工艺总能耗也迅速增加,且始终是深冷工艺的总能耗最高,膜+深冷工艺稍高,膜分离工艺最低,但在外输压力低于 4.0 MPa 时,膜+深冷工艺稍低于膜分离工艺。这是因为,在外输压力低于 4.0 MPa 时,外输压力已经低于原料气压力(4.2 MPa),此时各工艺增压阶段的能耗都已经归零,但从图 2、图 3 可以看出,膜分离工艺此时为了保证分离效果,循环气仍需要复压到 4.2 MPa,而膜+深冷工艺的外输天然气复压到外输压力即可,造成该阶段能耗明显低于膜分离工艺,所以此时膜+深冷工艺的总能耗低于膜分离工艺。从图 4 可以看出,在外输压力低于 4.0 MPa 时,膜+深冷工艺的氦气收率仍明显低于膜分离工艺,所以此时膜+深冷工艺的单耗仍低于膜分离工艺,如图 5 所示。从图 5 还可以看出,在本文中研究的压力范围内,深冷过程都是单耗最高的工艺,膜+深冷次之,膜分离工艺最低。但深冷工艺单耗的变化曲线明显更为陡峭,这表明深冷工艺对外输压力的变化更为敏感。因此,从能耗和资源利用率的角度来看,外输压力越高,深冷工艺效益越差。

3 结论

通过模拟氦气体积分数为 0.0416% 的低品位含氦天然气的提浓过程,对深冷、膜+深冷、膜分离 3 种提氦工艺从资源利用率和提浓单耗等角度进行了对比分析,得出如下结论。

(1) 针对本文中原料气,膜分离工艺的单耗最低,氦气收率最高,在压力适宜的情况下,氦气收率 99.30% 时,单耗 151.27 kWh/m³ 氦气。

(2) 在针对低品位含氦天然气的 3 种氦气提浓

工艺中,深冷工艺是能量利用效率最低的工艺,膜+深冷次之,膜分离最高。

(3) 在针对低品位含氦天然气的 3 种氦气提浓工艺,从粗氦体积分数、氦气回收率、装置总能耗等方面进行综合对比,可以发现,在天然气外输压力为 3.0~7.0 MPa 范围内,由优到劣的顺序为膜分离工艺、膜+深冷工艺、深冷工艺。

因此,对于本文中的该股低品位含氦天然气,从能耗和资源利用率的角度推荐采用膜分离工艺对该股天然气进行提浓。

参考文献

- [1] 秦胜飞,李济远.世界氦气供需现状及发展趋势[J].石油知识,2021,(5):44-45.
- [2] Nuttall W J, Clarke R H, Glowacki B A. Stop squandering helium [J]. Nature, 2012, 485(7400): 573-575.
- [3] 汪贵.天然气提氦工艺及配套技术顺利通过鉴定[J].天然气与石油,2020,38(3):43.
- [4] 杜双.天然气低温提氦工艺优化研究[D].成都:西南石油大学,2019.
- [5] Mehrpooya M, Shafaei A. Advanced exergy analysis of novel flash based helium recovery from natural gas processes [J]. Energy, 2016, 114(1): 64-83.
- [6] 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(4): 13-14.
- [7] 蒋洪,祝梦雪.双塔天然气氦气回收工艺设计及分析[J].天然气化工:C1 化学与化工,2022,47(3):133-140.
- [8] 丁配之,史敏,李俊杰,等.基于修正克劳特循环的氦液化装置研制[J].低温与超导,2023,51(3):69-74.
- [9] 龙增兵,琚宜林,钟志良,等.天然气提氦技术探讨与研究[J].天然气与石油,2009,27(4):28-31.
- [10] 王剑峰,韦向攀,卓跃光,等.合成弛放气制取液化天然气工艺选择[J].低温与超导,2015,43(4):43-49.
- [11] 王金波,白宸瑞,宋晓娟,等.新型天然气提氦工艺模拟与分析[J].石油与天然气化工,2023,52(1):58-68.
- [12] 陈兵,任金平,孟国亮,等.LNG 蒸发气中氦气提取技术及应用[J].石油化工设计,2023,40(1):6-9.
- [13] 张丽萍,巨永林.天然气及液化天然气蒸发气提氦技术研究进展[J].天然气化工:C1 化学与化工,2022,47(5):32-41.
- [14] Shahmirzadi M, Hosseini S S, Tan N R. Enhancing removal and recovery of magnesium from aqueous solutions by using modified zeolite and bentonite and process optimization [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(12): 1-12.
- [15] 张良聪.天然气提氦膜深冷耦合工艺研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [16] 丁天.膜分离与变压吸附组合工艺在天然气提氦中的应用初探[J].科学技术创新,2021,(15):7-8.
- [17] 卢衍波.膜法天然气提氦技术研究进展[J].石油化工,2020,49(5):513-518.
- [18] 郑佩君,谢威,白菊,等.气体分离膜技术在天然气提氦中的研究进展[J].膜科学与技术,2022,42(6):168-177.
- [19] 张丽萍,巨永林.基于深冷-膜分离的天然气蒸发气联合提氦流程模拟与效果对比[J].天然气工业,2023,43(8):170-182.
- [20] 何晓茹,毛頔.我国氦气发展现状[J].低温与特气,2023,41(2):17-20. ■