

含氧煤层气吸附脱水再生气的选择

朱 菁^{1,2}

(1. 瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室, 重庆 400037;

2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

摘要:对含氧煤层气进行深冷精馏回收甲烷, 需要利用分子筛对其进行深度脱水。从安全性和经济性角度考虑, 对不同甲烷摩尔分数的煤层气和不同液化精馏工艺流程设计, 再生气的选择也有所不同。液化精馏过程中甲烷回收率大于 98%, 则可以选择精馏放空尾气作为再生气; 对甲烷回收率较低的工艺, 若煤层气中甲烷摩尔分数大于 27.5%, 可选择原料煤层气作为再生气, 但应在常压下进行再生并严格控制再生加热过程。

关键词:含氧煤层气, 深冷, 脱水, 再生气, 安全

中图分类号:TE122.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0120-05

Regeneration gas of oxygen-bearing coal mine methane by adsorption and dehydration

ZHU Jing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Gas Disaster Monitoring and Emergency Technology, Chongqing 400037, China;

2. Chongqing Research Institute of China Coal Technology and Engineering Group, Chongqing 400037, China)

Abstract: To recover methane from oxygen-bearing coal mine methane, deep dehydration step is necessary by using molecular sieve. From the security and economic point of view, the selection of regeneration gas is greatly dependent on the concentration of methane in the coal mine gas and liquefaction distillation process. If the recovery rate of methane in distillation process is greater than 98%, the distillation exhaust can be used as resurgent gas. In contrast, for low methane recovery rate process (less than 27.5%), the oxygen-bearing coal mine gas can be directly used as resurgent gas, but it should be carried out under normal pressure and strict control of the heating process.

Key words: oxygen-bearing coal mine gas; cryogenic; dehydration; resurgent gas; security

目前利用深冷技术回收含氧煤层气中的甲烷成为煤层气利用技术研究的热点^[1-2], 可通过深冷精馏技术将煤层气中的甲烷的摩尔分数提纯至 98% 以上, 形成液化天然气(LNG)产品, 减少煤层气的排放。

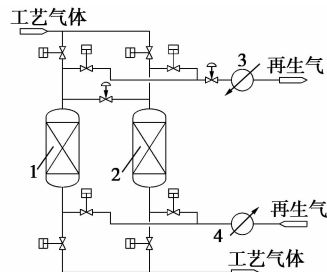
含氧煤层气在进行深冷精馏处理之前需要经过抽采、输送、压缩、脱酸、脱碳、脱水工序^[3], 在上述过程中含有水封过滤、湿法脱碳等步骤, 煤层气与水接触后会含有饱和水蒸汽, 直接深冷会使水在低温设备中冻结, 因此深冷之前必须对含氧煤层气进行深度脱水。目前能满足深冷要求的脱水方法是分子筛吸附脱水。分子筛对水分的吸附能力强, 同时还能吸附部分酸气, 使气体达到 -70°C 的露点, 是合适的脱水材料, 也是普遍采用的脱水材料^[4-6]。

分子筛吸附脱水主要包括吸附和再生过程。吸附即水分被分子筛吸附, 煤层气变为干燥气体; 再生过程即通过变压或变温方式将分子筛吸附的水分解析出来, 使分子筛重获吸附能力。变温再生是利用高温再生气对分子筛加热, 将其中的水分解析出来,

是目前采用较多的再生方式^[7-8], 由于需将再生气以及分子筛加热到 260°C 以上, 对含氧煤层气而言需要综合考虑安全性与经济性来选择再生气。

1 变温再生过程分析

变温再生分为加热和吹冷 2 个阶段。以图 1 所示的两塔流程为例, 分子筛吸附饱和后进入再生过程, 此时塔内充满含氧煤层气。向吸附塔内连续通入高温再生气对分子筛和吸附塔进行加热, 并将分子筛吸附的水加热为蒸汽, 由再生气带出吸附塔;



1—吸附塔 1; 2—吸附塔 2; 3—冷却器; 4—加热器

图 1 两塔脱水流程示意图

加热完毕后停止对再生气加热,向吸附塔内连续通入常温再生气将分子筛和吸附塔吹冷为常温,分子筛重新具有吸附能力,完成再生。

变温再生过程中,通常使用原料气作为再生气^[9-10],或者工艺流程中的其他干净干燥气体作为再生气^[11-12],特别是含氧煤层气回收甲烷后的气体露点低于-100℃,干净干燥,是良好的再生气气源。但对于含氧煤层气还需要考虑安全性。若使用原料气作为再生气,需要对其在260℃和再生压力下的安全性进行计算验证,在不同甲烷摩尔分数和再生压力条件下,其安全状况不同。若使用回收甲烷后的干燥尾气作为再生气,需要根据工艺条件的不同,特别是精馏过程中甲烷回收率的不同对尾气组分和组分波动情况进行分析,验证其安全性。

2 含氧煤层气作为再生气

使用含氧煤层气作为再生气,是将一部分含氧煤层气加热后送入吸附塔完成再生。从安全角度考虑,使用含氧煤层气作为再生气时,再生压力较低会更加安全,同时低压也利于分子筛的解析再生,因此常压再生是较好的选择。

常压再生条件下,需要考察煤层气甲烷摩尔分数是否大于爆炸上限。煤层气在深度脱水前会经过输送、压缩、净化等环节,在这些环节中会确保煤层气爆炸上限不超过煤层气中甲烷摩尔分数,因此在

脱水前的过程中煤层气处于安全状态,并且其甲烷摩尔分数大于当地温度压力条件下的爆炸上限。再生加热过程中,260℃的温度不足以使煤层气中的甲烷和氧气发生剧烈反应,但其爆炸上限会因温度提高而上移,有可能超过煤层气中的甲烷摩尔分数,此时煤层气具有爆炸的可能。含氧煤层气的组分可视为甲烷与空气的混合物,其中氮氧比与空气中的氮氧比略有差别,但仍然可以利用公式(1)、(2)计算含氧煤层气在不同温度和压力条件下的爆炸上限和下限^[13]。

$$U = [U_{\text{CH}_4} + 20.6(\lg P + 1)][1 + 8 \times 10^{-4}(T - 25)] \quad (1)$$

$$L = L_{\text{CH}_4} [1 - 8 \times 10^{-4}(T - 25)] \quad (2)$$

式中, U 为甲烷-空气混合物爆炸上限; L 为甲烷-空气混合物爆炸下限; U_{CH_4} 为甲烷-空气混合物在常压、25℃条件下的爆炸上限; L_{CH_4} 为甲烷-空气混合物在常压、25℃条件下的爆炸下限; P 为甲烷-空气混合物绝对压力,MPa; T 为甲烷-空气混合物实际温度,℃。

图2是含氧煤层气根据式(1)计算得到的在260℃和各种压力下的爆炸上限。随着压力上升,含氧煤层气的爆炸上限也升高。在260℃和常压条件下甲烷-空气混合物的爆炸上限为甲烷摩尔分数17.82%,因此理论上甲烷摩尔分数高于18%的含氧煤层气可以在常压再生工艺中作为再生气使用。实际设计中需要考虑余量以确保安全。若以300℃

(上接第119页)

参考文献

- [1] 林瑞泰. 沸腾换热[M]. 北京:科学出版社,1988:18-138.
- [2] Pacheco C R F, Frioni L S M. Experimental results for evaporation of sucrose solution using a climbing/falling film plate evaporator[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 64(4): 471-480.
- [3] Jorge L M M, Righetto A R, Polli P A, et al. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(3): 351-359.
- [4] 方振鑫, 罗小平, 熊少武, 等. 缩放管管外流动沸腾换热的数值模拟与场协同分析[J]. 节能技术, 2007, 25(4): 296-299, 355.
- [5] Kumar A, Prasad B N. Investigation of twisted tape inserted solar water heaters—heat transfer, friction factor and thermal performance results[J]. Renewable Energy, 2000, 19(3): 379-398.
- [6] 邓先和. 壳程流体纵向冲刷型管壳式换热器传热强化问题的研究[D]. 广州:华南理工大学, 1990.
- [7] 罗小平. 壳程轴流型换热器流阻和传热的预测及结构优化[D]. 广州:华南理工大学, 1996.
- [8] 靳遵龙, 董其伍, 刘敏珊, 等. 缩放管流体流动与传热性能数值研究[J]. 冶金能源, 2009, 28(3): 12-14.
- [9] Kumar C N, Murugesan P. Review on twisted tapes heat transfer enhancement[J]. International Journal of Scientific and Engineering Research, 2012, 3(4): 1-9.
- [10] 陶文铨. 传热学[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2006: 277-281.
- [11] Mostinski I L. Calculation of heat transfer and critical heat flux in boiling liquids based on the law of corresponding states[J]. Teploenergetika, 1963, 10(4): 66-71.
- [12] Lissane E S, Giri F, Unbehauen H. Modelling, identification and control of sugar evaporation—theoretical design and experimental evaluation[J]. Control Engineering Practice, 1999, 7(8): 931-942.
- [13] 陈维钧, 许斯欣. 糖汁加热与蒸发[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
- [14] 李申华. 多效蒸发新系统计算机模拟及其软件开发[D]. 广州:华南理工大学, 2001.
- [15] 林庆生. 糖业沸点升高的计算式[J]. 甘蔗糖业, 1990, (1): 55-56.
- [16] 甘蔗糖厂设计手册[M]. 北京:轻工业出版社, 1982. ■

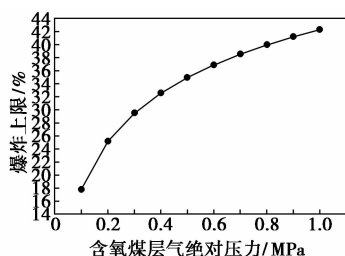


图 2 260℃ 下含氧煤层气甲烷爆炸上限与压力的关系

和常压条件下的爆炸上限 18.3% 为基准放大 50% 的余量,则甲烷摩尔分数高于 27.5% 的含氧煤层气可作为再生气使用。

使用含氧煤层气作为再生气必须严格控制再生压力和加热温度。低压条件有利于分子筛再生以及降低煤层气爆炸上限,经济性和安全性上都有利,因此应选择常压再生。在加热过程中,还应严格选择再生气加热方式,确保在整个加热过程中再生气温度不会超过 300℃。电加热可精确控制再生气出电加热器的温度,但加热器内加热元器件表面温度较高,不易控制局部温度,容易发生局部超温;采用蒸汽或导热油加热可通过控制热媒温度确保不会超温,因此应优先选择蒸汽或导热油加热的方式。

综上所述,使用含氧煤层气作为再生气可减少装置对外界的依赖,实现自给自足,也是目前天然气干燥流程中常用的再生方式。但只有甲烷摩尔分数大于 27.5% 的含氧煤层气可以作为再生气使用,再生应在常压下进行,再生气加热应优先选择蒸汽或导热油加热,使对再生气的加热均匀稳定。

3 工艺气体作为再生气

含氧煤层气经过深冷精馏回收甲烷后,剩余的尾气露点低于 -100℃,干净干燥,不依赖外界环境提供,与原料煤层气相比是更为优质并且经济的再生气气源。但这股气体的组分与深冷精馏工艺设计有关,需根据不同的工况分析其作为再生气的可行性。

3.1 甲烷回收率较低的情况

在部分含氧煤层气深冷精馏工艺流程中,出于安全考虑需要控制甲烷回收率,确保精馏塔顶流出尾气中甲烷摩尔分数大于某值^[14-17]。这类工艺流程适合于甲烷摩尔分数较高的含氧煤层气,即使排放尾气中甲烷摩尔分数大于当地温度压力条件下的

爆炸上限也能有较好的甲烷回收率。但其排放的尾气在加热后有爆炸危险,无法作为再生气使用。

3.2 甲烷回收率较高的情况

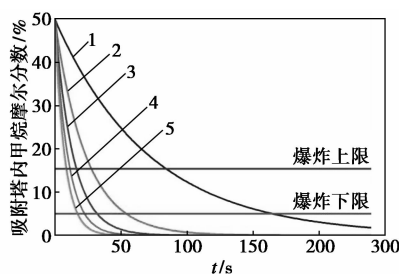
在另一类含氧煤层气深冷精馏工艺流程中,其甲烷回收率达到 98% 以上^[4],精馏塔顶排放的尾气中甲烷摩尔分数小于 0.5%,这股尾气的组分与空气接近,可近似按空气来进行分析。使用甲烷摩尔分数小于 0.5% 的尾气作为再生气,对其直接进行加热没有安全问题,但再生气进入吸附塔对塔内煤层气有稀释作用,其中甲烷摩尔分数下降并逐渐变为 0。这一过程中,吸附塔内始终是甲烷与空气的混合物,甲烷摩尔分数在穿越爆炸上下限时塔内气体为可燃爆状态,有可能出现爆炸危险,因此需要对这一过程中吸附塔内组分摩尔分数的变化进行分析计算。

以图 1 中所示的装置为例,假设某一时刻再生气进入吸附塔后将塔内相同摩尔量的已有气体置换出吸附塔,然后迅速与塔内剩余气体均匀混合,则可计算出这一时刻后吸附塔内气体组成。重复上述过程可以计算出吸附塔内甲烷摩尔分数随时间的变化趋势。

假设图 1 中吸附塔 1 刚进入再生阶段,塔内初始含有含氧煤层气 M mol,某一时刻塔内甲烷摩尔分数为 N_i ,再生气单位时间摩尔流量为 Q mol。在这一过程中,单位时间内被再生气置换出吸附塔的气体摩尔量为 Q ,塔内剩余的甲烷摩尔量为 $(M - Q)N_i$,下一时刻吸附塔内气体甲烷摩尔分数为:

$$N_{i+1} = (M - Q)N_i / M \quad (3)$$

假设吸附塔内初始含有含氧煤层气 200 mol,其中甲烷摩尔分数为 50%,以秒为单位时间,则根据式(3)计算得到在不同再生气流量下吸附塔内甲烷摩尔分数随时间变化如图 3。再生气量大,则吸附塔内甲烷摩尔分数下降快,穿越爆炸极限时间短;



再生气流量:1—10 kmol/h;2—30 kmol/h;3—50 kmol/h;
4—70 kmol/h;5—90 kmol/h

图 3 吸附塔内甲烷摩尔分数随时间变化趋势

再生气量小,则吸附塔内甲烷摩尔分数下降慢,穿越爆炸极限时间长,但总有一定时间穿越爆炸极限,这段时间塔内气体具有爆炸可能。因此从安全角度上讲单独使用回收甲烷后的尾气作为再生气,吸附塔内气体总有一段时间处于可燃爆状态,这属于第一类危险源,应在工艺上采取措施予以消除,确保工艺流程安全。

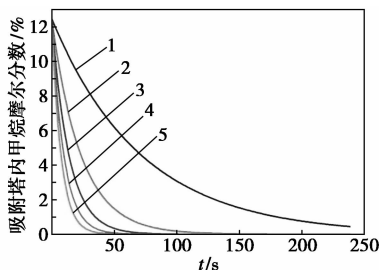
3.2.1 氮气稀释过程计算

为确保安全,可在尾气进入吸附塔前用氮气对吸附塔进行稀释,降低塔内甲烷摩尔分数到爆炸下限以下,或者降低氧气摩尔分数到极限氧摩尔分数以下。在稀释过程,吸附塔内是甲烷-氮气-氧气的混合物,甲烷摩尔分数和氧气摩尔分数同时下降,需要计算塔内组分摩尔分数变化以判断是否可通入尾气进行再生。

以图1中所示的装置为例,假设吸附塔1刚进入再生阶段,吸附塔内初始含有含氧煤层气 M mol,某一时刻塔内甲烷摩尔分数为 N_i ,氧气摩尔分数为 K_i ,氮气单位时间内流入吸附塔的摩尔流量为 Q 。在这一过程中,甲烷摩尔分数随时间的变化规律仍然由式(3)确定,氧气摩尔分数的变化规律由式(4)确定。

$$K_{i+1} = (M - Q)K_i/M \quad (4)$$

假设吸附塔内初始含有煤层气 200 mol,其中甲烷摩尔分数为 50%,则氧气摩尔分数为 12.5%,以秒为单位时间,则根据公式(3)计算得到在不同再生气流量下吸附塔内的甲烷摩尔分数随时间变化如图3,根据公式(4)计算得到氧气摩尔分数随时间变化如图4。再生气量大,则吸附塔内氧气摩尔分数下降快;再生气量小,则吸附塔内氧气摩尔分数下降慢。



再生气流量:1—10 kmol/h;2—30 kmol/h;3—50 kmol/h;
4—70 kmol/h;5—90 kmol/h

图4 吸附塔内氧气摩尔分数随时间变化趋势

由于甲烷与氧气的摩尔分数同时下降,需要考虑在不同时刻吸附塔内的气体是否有爆炸可能,对

甲烷而言需要计算其摩尔分数是否在爆炸极限内,对氧气而言需要计算其摩尔分数是否大于极限氧摩尔分数。

根据式(3)和式(4)可得任意时刻甲烷和氧气的摩尔分数与初始摩尔分数的关系为:

$$N_{i+1} = [(M - Q)^{i+1}/M]N_0 \quad (5)$$

$$K_{i+1} = [(M - Q)^{i+1}/M]K_0 \quad (6)$$

在实际情况下,含氧煤层气的甲烷摩尔分数大于当地温度压力条件下的爆炸上限,因此根据式(5)计算甲烷摩尔分数降低到爆炸上限所需时间 i_{CH_4} ;同时根据式(6)计算氧气摩尔分数降低到极限氧摩尔分数所需时间 i_{O_2} 。 i_{CH_4} 大于 i_{O_2} 则说明当吸附塔内甲烷摩尔分数降低到爆炸上限时,氧气摩尔分数已经低于极限氧摩尔分数,稀释过程安全。

对含氧煤层气,可视为甲烷与空气的混合物,因此其甲烷摩尔分数和氧气摩尔分数应满足:

$$N_0 + K_0 + 3.73K_0 = 1 \quad (7)$$

综合式(5)~(7)可得到任意时刻氧气摩尔分数与甲烷摩尔分数的关系:

$$K_{i+1} = N_{i+1}[(1 - N_0)/4.73N_0] \quad (8)$$

若确定了再生条件下甲烷的爆炸上限 N_{i+1} ,则可计算与此对应的氧气摩尔分数 K_{i+1} 。假设甲烷的爆炸上限取 15.4% (实际上被氮气稀释后爆炸上限小于该值),则甲烷摩尔分数降低到 15.4% 时吸附塔内氧气摩尔分数随煤层气中甲烷摩尔分数的变化趋势见图5。随着煤层气中甲烷摩尔分数提高,吸附塔内甲烷摩尔分数降至爆炸上限时塔内氧气摩尔分数越来越低,特别是对甲烷摩尔分数 30% 的含氧煤层气,当吸附塔内甲烷摩尔分数降到 15.4% 时塔内氧气摩尔分数小于 8%,这一氧气摩尔分数小于极限氧摩尔分数^[18-20],因此对于甲烷摩尔分数大于 30% 的含氧煤层气,在氮气稀释过程中不会有危险发生。

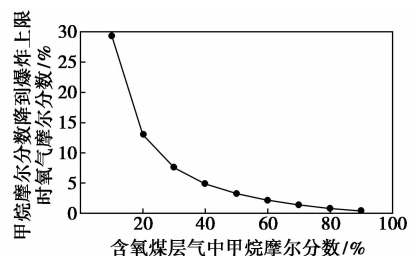


图5 甲烷摩尔分数降低到爆炸上限时
吸附塔内氧气摩尔分数

当吸附塔内甲烷摩尔分数降低到爆炸下限以下

则可通入尾气进行再生,此时只要尾气中甲烷摩尔分数不超过爆炸下限,则再生时吸附塔内任意一处甲烷摩尔分数都不会超过爆炸下限,可确保再生过程安全。氮气稀释时间以及所需要的流量可由式(5)计算,计算结果可为制氮装置的设计选型和脱水时序的设计提供依据。

3.2.2 尾气组分波动分析

根据上述分析,尾气中甲烷摩尔分数小于爆炸下限可作为分子筛再生气使用,但在装置实际运行中若工况发生波动则尾气中甲烷摩尔分数也会变化。通过对表 1 中的煤层气参数进行精馏模拟计算发现,在设计工况下甲烷回收率为 99.8% 以及制冷循环调整不及时的情况下,煤层气流量增加 10%,尾气中甲烷摩尔分数达到 5%;煤层气中甲烷摩尔分数增加 12.5%,尾气中甲烷摩尔分数达到 5%。因此在实际运行中应对尾气中的甲烷摩尔分数进行在线监测,并考虑增加冷量供应等措施以提高装置的适应性和可靠性,避免尾气中甲烷摩尔分数超标。

表 1 含氧煤层气参数

甲烷/ %	氮气/ %	氧气/ %	温度/ ℃	压力(绝压)/ kPa	流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
35	51.4	13.6	40	105	12500

4 结论

通过对不同甲烷摩尔分数的含氧煤层气和不同的液化精馏工艺进行分析,提出可选择的再生气以及需要注意的问题。

对甲烷摩尔分数大于 27.5% 的含氧煤层气,可直接使用原料气对分子筛进行再生。再生时应选择常压再生,并严格控制再生气加热过程。使用原料气作为再生气将损失 10% 左右的原料气,其经济性不如使用甲烷回收后的尾气作为再生气。

对甲烷回收率较低的液化精馏流程,其尾气中甲烷摩尔分数较高不能作为再生气,只能使用原料气对分子筛进行再生。对甲烷回收率较高的液化精馏流程,可使用甲烷回收后的尾气进行再生,这样更加经济。但再生前必须先用氮气对吸附塔进行稀释,可根据式(5)计算得到的结果来进行稀释过程的设计,同时还需要对尾气中的甲烷摩尔分数进行严格监测,并采取控制措施来控制尾气中甲烷摩尔分数

不超标。

参考文献

- [1] 张存森. 煤层气液化流程及技术现状[J]. 煤气与热力, 2008, 28(9): 12-14.
- [2] 李红艳, 贾林祥. 煤层气液化技术[J]. 中国煤层气, 2006, 3(3): 32-33.
- [3] 肖露, 任小坤, 张武, 等. 低浓度煤层气含氧液化冷箱的研制[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(5): 19-21.
- [4] 张延庆, 龚玉明. 煤层气深度脱水装置设计[J]. 中国煤层气, 2008, 5(4): 27-36.
- [5] 葛敏. 煤层气民用脱水装置的选择[J]. 黑龙江科技信息, 2009, (34): 2.
- [6] 王长元, 张武, 陈久福, 等. 煤矿区低浓度煤层气含氧液化工艺技术研究[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(4): 1-3.
- [7] 汪刚, 王长元. 低浓度含氧煤层气制取 LNG 脱水技术分析[J]. 矿业安全与环保, 2013, 40(5): 42-47.
- [8] 陈召财, 任亚峰, 赵兴怀, 等. 分子筛脱水工艺分析与比较[J]. 化学工程与装备, 2012, (2): 121-122.
- [9] 王瑞莲, 刘东明, 韦元亮. 凉风站分子筛脱水装置运行现状分析[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(3): 196-199.
- [10] 罗小军, 刘晓天, 万书华. 分子筛吸附法在高酸性天然气脱水中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(2): 118-123.
- [11] 胡晓敏, 陆永康, 曾亮泉. 分子筛脱水工艺简述[J]. 天然气与石油, 2008, 26(1): 39-41.
- [12] 郭洲, 曾树兵, 陈文峰. 分子筛脱水装置在珠海天然气液化项目中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(2): 138-140.
- [13] 严铭卿, 廉乐明. 天然气输配工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.
- [14] 李秋英, 王莉, 巨永林. 含氧煤层气液化流程爆炸极限分析[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1472-1477.
- [15] 吴剑峰, 孙兆虎, 公茂琼. 从含氧煤层气中安全分离提纯甲烷的工艺方法[J]. 天然气工业, 2009, 29(2): 113-116.
- [16] 余国保, 李廷勋, 郭开华, 等. 煤层气液化全流程爆炸极限分析[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(6): 48-51.
- [17] 孙桓, 朱鸿梅, 舒丹. 一种低浓度煤层气低温液化分馏工艺的模拟与分析[J]. 低温与超导, 2009, 37(8): 21-23.
- [18] Zlochower I A, Green G M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, (22): 499-505.
- [19] Domnina Razus, Maria molnarne, Codina Movileanu, et al. Estimation of LOC (limiting oxygen concentration) of fuel-air-inert mixtures at elevated temperatures by means of adiabatic flame temperatures [J]. Chemical Engineering and Processing, 2006, (45): 193-197.
- [20] 吉亚娟, 周乐平, 任韶然, 等. 油田注空气工艺防爆实验的研究[J]. 中国安全科学学报, 2008, 18(2): 87-92. ■