

文章编号: 1000-2634(2005)05-0068-04

膜技术在天然气分离中的应用研究

杨毅, 李长俊, 刘恩斌

(西南石油学院石油工程学院, 四川 成都 610500)

摘要: 膜分离技术是新兴的分离技术。在分析膜类型及特点的基础上, 研究了膜分离天然气的原理, 指出了适用于天然气处理的膜的类型。结合天然气分离的特点, 提出了几套拟用于天然气处理的膜分离系统及其相应的工艺, 并分析了各个工艺的优劣性, 对天然气的处理开辟了 1 个崭新的领域, 特别对单井脱水, 脱酸性气体具有极为广阔的应用前景。

关键词: 天然气; 膜分离; 酸性气体; 膜材料; 工艺流程
中图分类号: TE868 **文献标识码:** A

引言

天然气中一般含有一定量的水、硫化氢、及二氧化碳, 这给集输工艺带来了较大的影响。同时, 由于水和酸性气体的存在, 会严重腐蚀管道。为此, 国内外采用多种方法对天然气进行处理, 主要集中在站场内, 而用于单井中水、硫化氢及二氧化碳等杂质分离技术还很不成熟。随着制膜技术的不断提高, 膜法分离天然气越来越被人们重视, 成为常规胺 (如 DEA 和 MDEA), 物理吸收 (如 Selexol) 和甘醇脱水等工艺强有力的竞争对手。

膜分离技术始于 19 世纪末。20 世纪 60 年代, 在许多液-液分离技术的基础上, 得到了进一步的发展。从 70 年代开始, 世界上许多国家对膜分离技术用于气体分离进行了大量的工业试验。但迄今为止, 利用膜分离技术对天然气进行处理主要集中在美国和加拿大^[1]。

膜分离技术用于气体分离, 最先在工业上获得成功的是 Mosaton 公司, 它于 1979 年研制出 PRISM 膜分离器, 它用于分离二氧化碳效果较好。膜分离技术最有潜力的应用是对含高浓度酸性原料气的处理。美国埃克森天然气化工厂采用醋酸纤维素螺旋卷型分离器对酸性天然气的处理进行了现场试验, 结果表明膜分离技术不存在物理的或化学的不稳定性。Grace membrane systems 公司采用一级或二级

Grace 膜分离系统以除去天然气中的二氧化碳、硫化氢及水份等杂质效果显著。

国内对膜分离技术在油气处理中的应用进行了一些探索性的研究。长庆油田在先导性开发试验区进行了工业性试验, 取得了一定的效果, 但与世界上发达国家相比仍有较大的差距, 将膜分离技术用于现场还需解决较多的技术难题。本文在分析适用于天然气处理的膜的基础上, 提出了膜分离的主要技术思路及相应的工艺流程, 为膜分离技术的深入研究奠定基础。

1 膜分离技术的原理^[2]

物质通过半透膜的原理实际上是一种可释性机理, 世界上几乎所有投入商业使用的膜都是利用其对某一组分的优先或选择可释性来达到目的。现场上就是利用这种原理从天然气中分离出二氧化碳、硫化氢和水蒸汽。

这种渗透膜由特殊选择的多聚体材料制成, 使其形成平板型或中空纤维型, 它并不象某些粒子过滤器一样具有网孔或小洞而且根据气体在固体物质上吸附和扩散原理, 这种原理的相反过程通常可在某些特定的气体环境里密封圈的增塑和膨胀作用下观察到, 气体分离膜取这一现象有利的一面。

聚合体是特殊选择的, 对所要分离的气体具有

收稿日期: 2004-09-30

基金项目: 四川省重点学科建设项目 (SZD0416)。

作者简介: 杨毅 (1977-), 男 (汉族), 辽宁营口人, 硕士, 在读博士, 主要从事天然气分离技术的研究工作。

高度选择性。两类气体的分离也可能是由于气体通过多聚体的速度差异而达到分离的目的。表 1 列出了醋酸纤维素膜上气体的相对渗透率。

表 1 醋酸纤维素膜上气体的相对渗透率

组分	He	水蒸汽	H ₂	H ₂ S	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆
相对渗透率	100	15	12	10	6	1	0.30	0.20	0.18	0.10

由表 1 中数据可看出甲烷的相对渗透率远小于二氧化碳、硫化氢和水蒸汽的相对渗透率。膜分离是一个浓度差驱动过程, 气体通过膜分离器时, 其中的二氧化碳、硫化氢和水蒸汽等杂质被分离气体吸收到膜中, 再扩散到低压侧形成了渗透气。没有渗出的甲烷气作为保留气体从另一侧流出, 仍具有较高的压力(图 1)。

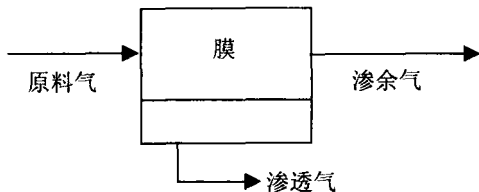


图 1 分离原理图

然而, 膜分离系统的分离效果也受到膜的选择性的影响, 因此必须通过进一步的试验筛选出适用于天然气处理的膜的类型。

2 膜的类型和特点

渗透系数和分离因子是决定气体分离膜渗透性和选择性的两个主要参数, 它们分别表示了气体分

离膜中的渗透难易程度和分离的好坏程度, 而且对于同一种膜材料如果分离因子值较大, 则渗透系数就较小。目前用于处理天然气的主要膜材料有醋酸纤维素和聚砜, 它们对二氧化碳、硫化氢和水蒸汽等天然气中的杂质都有较高的渗透性和较强的分离能力。

就膜本身而言, 影响膜的气体渗透流量的因素, 主要是膜的厚度和渗透系数。对于现有的膜材料, 要提高膜的渗透流量, 关键是改进制膜工艺, 减小膜的厚度, 但又不要损失膜的选择性。非对称膜与复合膜的先后出现, 解决了过去均质膜因渗透流量太小而使用起来不经济的弱点, 它们较薄的选择性渗透层使得膜的渗透流量明显增加, 因而得到了广泛的应用。

工业上应用膜分离技术, 除了要求气体分离膜有较高的渗透系数和分离因子之外, 还对膜的机械性能耐温性能和对化学药品的抗蚀性有一定的要求, 两种分离膜的性能比较如表 2 所示。

表 2 两种分离膜的性能比较^[3-4]

膜材料	渗透系数 (CO ₂)	分离因子 (CO ₂ /CH ₄)	抗拉强度 (6.89 / kPa)	热弯曲温度 / °C	相对密度	吸水量 %
醋酸纤维素	15.9	30.8	7000 ~ 16000	41~ 91	1.2~ 1.3	1.7~ 7.0
聚砜	4.4	28.3	8400 ~ 12000	174~ 203	1.2~ 1.3	0.2~ 0.4

3 膜分离系统的配套流程^[5-6]

利用醋酸纤维素或聚砜膜材料制成螺旋卷型膜元件或中空纤维膜元件装入金属压力容器组装成撬装膜处理单元。膜分离系统大体上由三部分组成(如图 2 所示)。

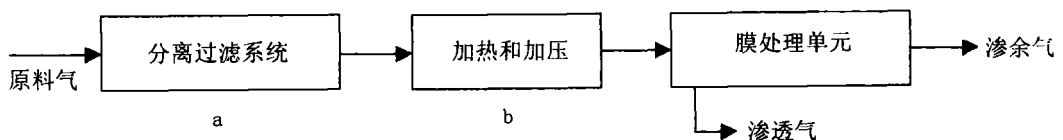


图 2 分离系统图

3.1 分离过滤系统

分离过滤系统设有三个分离器:

(1) 第一分离器为立式重力式分离器, 分上下两段, 上段有过滤网。其主要目的是彻底分离游离水、液态烃和固体杂质, 以免损坏膜单元。

(2) 第二分离器主要目的是过滤井下带来的化学药剂(如缓蚀剂, 甘醇类)的汽相部分, 可采用活性炭吸收, 用后更换不进行再生。

(3) 第三分离器与第一分离器功效相同, 也可作为第一分离器备用设备, 平时起把关作用。当然,

分离过滤系统也可根据气井来气的性质, 油气田自行设计安装。

3.2 加热加压系统

主要目的是防止液态水的形成, 这是因为液态水会破坏膜的渗透能力。气体通常需要加热升温到11摄氏度左右。一般的方式有两种, 当膜系统为单级时采用水套炉加热, 当膜分离系统为两级时利用压缩机的出口气体(温度较高的气体)进行换热。如果气井来气经过分离过滤后的干净气体压力过低则需要加压系统。

3.3 膜处理单元

为获得最佳的经济效益, 有各种不同类型的撬装膜分离工艺可满足特定条件下的气体处理要求。天然气膜处理工艺拟采用单级膜系统、单级部分再循环膜系统、两级膜系统、串联膜系统、串联再循环膜系统及两级串联系统和与传统工艺串联的膜系统。

3.3.1 单级膜系统

各种膜工艺的设计中应最常用的是单级膜系统, 如图1所示。由于单级膜系统结构具有简单投资少的优点, 一般情况下, 它对用户最具有吸引力。虽然单级膜系统的净化气回收率比其他多级系统低, 但其经济效益极为可观。

3.3.2 单级部分再循环膜系统

提高产品回收率的最简单方法是采用再循环工艺, 如图3所示。渗透气流部分经增压后再循环到原料气中。再循环气流可优化, 以达到最佳设计要求, 在这种情况下, 除追加再循环压缩费用和增加膜用量外, 可大大提高总的产品回收率。

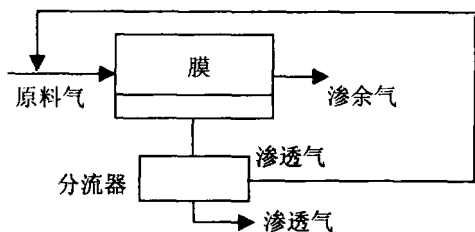


图3 单级部分再循环膜系统

3.3.3 两级膜系统

改善单级膜系统的另一种方法是用两级膜系统, 如图4所示。该系统另外增加一套膜系统来取代单级部分再循环系统中的分流器, 对第一级膜系统排除的渗透气进行再分离, 从而大幅度地提高产品回收率及总的经济效益。

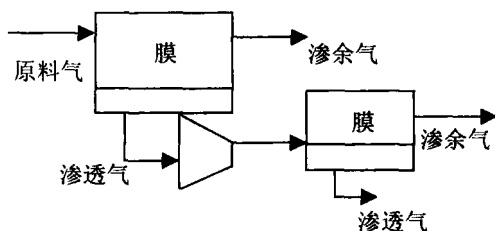


图4 两级膜系统

3.3.4 串联膜系统

串联膜系统是将两套以上的膜系统串联使用, 以达到提高渗透气质量的目的。如图5所示。串联膜系统的优点是, 第二级膜系统的渗透气热值高, 并可作为动力压缩机的燃料气或提供热能。

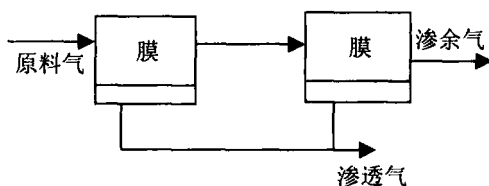


图5 串联膜系统

3.3.5 串联膜再循环系统

改善简单的串联膜系统设计的一种方法是将第二级膜的渗透气再循环至一级膜系统的进口, 如图6所示。这种设计可提高甲烷的回收率。

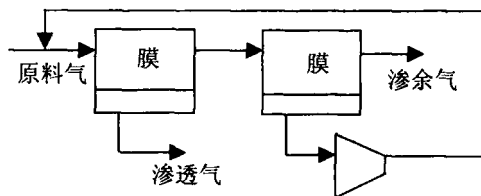


图6 串联膜再循环系统

3.3.6 两级串联膜系统

两级串联膜系统是将第三套膜设置在第二级膜的渗透气出口处, 用于分离压缩后的二级膜渗透气, 并将净化气再循环至二级膜的进口处, 如图7所示。这种工艺设计不仅可保持较高的净化气回收率, 而且大大降低了投资和减小了膜面积。

由于油气田中已存在了大量的天然气传统处理工艺, 弃之可惜。因此, 可采用膜法分离方法与传统处理工艺相结合的天然气处理方法, 流程如图8所

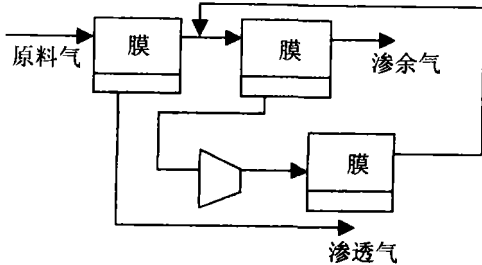


图 7 两级串联膜系统

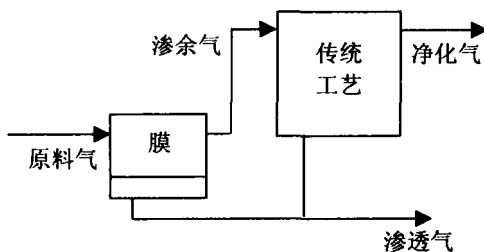


图 8 膜技术与传统工艺结合

示。即在已有的传统工艺之前采用膜系统除去原料气中的大部分酸气,然后用传统工艺进行精制,这样也可获得较好的分离效果。

4 结论和建议

膜分离技术是处理天然气的新方法,具有显著的优点:

- (1) 投资低,操作简单,重量轻,占地面积小。
- (2) 膜分离系统处于“干”的状态,没有溶液储存,发泡降解及腐蚀设备等问题。
- (3) 由于膜分离系统在脱出天然气中酸性气体的同时还能脱去大部分水蒸汽,所以可减轻天然气脱水装置的负荷,有时甚至可完全取代他脱水装置。
- (4) 由于膜循环系统不需要循环液体,因此也

就无泄漏和排污问题,而且由于该装置无可动部件且体积小,因而不受外部环境的影响和干扰。

然而,在对膜的寿命进行了大量的试验以后认为,大量液态水的存在会对膜的性能产生不利的影响。因此要求在进入膜系统处理之前,原料气需要脱水,再经过过滤分离器除去其中所有的固体杂质,并保证没有液体进入膜单元。因此要求在现场应用膜分离器前应该进行初分离,以排除液态水及较大的固体杂质。

由于膜分离器是种较新气体分离设备,在膜单元的选择方面应根据现场需要处理的原料气的性质选择相应的膜单元。

由于膜单元的寿命相对较短,经常由于破损需要更换,因此应根据现场的特性设计出适合现场维修(更换膜单元)的膜分离器。

我国拥有大量的天然气资源,因此需要加速研究和推广膜分离技术,脱除天然气中的酸气及水分杂质,使其达到管输标准,以节省大量用于管道防腐的人力及物力。膜分离技术必然取代天然气传统的分离工艺,成为处理天然气的主要方法。

参考文献:

- [1] 王学松. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994
- [2] 张才箐. 天然气中酸性气体脱出的新方法—膜分离方法[J]. 天然气工业, 1993, 13(1): 95-99
- [3] 陈华, 蒋国梁. 膜分离法与深冷法联合用于从天然气中提氢[J]. 天然气工业, 1995, 15(2): 71-73
- [4] 陈庚良. 膜分离技术在天然气净化工艺中的应用[J]. 天然气工业, 1989, 9(2): 51-62
- [5] 霍肖男, 关昌伦. 膜分离技术在天然气净化领域的应用[J]. 天然气与石油, 1993, 11(1): 18-12
- [6] 王勇, 孙晓春. 天然气薄膜分离技术[J]. 天然气与石油, 1993, 11(1): 13-17 (编辑 朱和平)

in 5% NaCl solution $46.8 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, in 0.3% CaCl_2 solution $14.17 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$. Ability of the inorganic materials for raising water – absorbent speed and power: kaolin > montmorillonite > talc. Contribution of inorganic materials for raising salt – absorbent speed and power: talc > kaolin > montmorillonite. Contribution of the inorganic materials for raising salt resistance: talc > montmorillonite > kaolin.

Key words organic/inorganic complex; copolymerization; absorbency; salt resistance

THE DISPOSITION OF OILFIELD WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION

WANG Bing (Southwest Petroleum Institute, Chengdu Sichuan 610500, China), FENG Ying, ZHANG Tai-liang. *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 27, NO. 5, 65–67, 2005 (ISSN 1000–2634 IN CHINESE)

It has been raised a new method, electrocoagulation in disposition of gas – field wastewater. The reacting mechanism and condition technological conditions have been studied in the lab. Results show that the main pollutant COD_{Cr} removal rates of gas – field wastewater are 50% ~ 60% when take this technique as first-order reaction, while COD_{Cr} removal rates can reach 70% ~ 80% when as secondary reaction. In addition, this process requires simple facilities and no additional chemical agent.

Key words gas – field wastewater; electrocoagulation; COD_{Cr} removal rates

RESEARCH ON MEMBRANE TECHNOLOGY IN NATURAL GAS SEPARATION

YANG Yi (Southwest Petroleum Institute, Chengdu Sichuan 610500, China), LI Chang-jin, LIU En-bin. *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 27, NO. 5, 68–71, 2005 (ISSN 1000–2634 IN CHINESE)

Membrane separation is a new chemical separation which dealing with natural gas. In the latest years, it was noticed more widely. According to the principles of membrane separation and character, this paper considered the type of membrane, which can treat the natural gas very well, and the operating parameters of membrane system. Then, this paper put forward some membrane separation systems and corresponding technology. The application of this technology makes a new field in gas – treating especially, it has very wide prospect for dehydration and desulfurization from the acid gas production in a single well.

Key word natural gas; membrane separation; acid gas; membrane material; technical process

EXPERIMENTAL STUDY ON THE DYNAMIC FLOWING GELLING TIME OF CROSSLINKED POLYMER SOLUTION AND ITS TRANSFER PROCESS IN POROUS MEDIUM

LUO Xin-bo (Southwest Petroleum Institute, Chengdu Sichuan 610500, China), PU Wan-fen, WU Hai-yan, et al.

JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM INSTITUTE, VOL. 27, NO. 5, 72–74, 2005 (ISSN 1000–2634 IN CHINESE)

In this article, experimental investigation of the flowing gelling time and transfer process of crosslinked polymer solution has been conducted in porous medium with a long sand packing model. The flowing gelling time has been ascertained and the transfer process in porous medium has been considered. Results indicate that the dynamic gelling time is more than the static gelling time and the dynamic gelling time is 9–11 days in the experimental condition. The propagation property of the crosslinked polymer solution is excellent by the transfer process experiment in porous medium.

Key words crosslinked polymer solution; polyacrylamide; porous medium; dynamic gelling time; propagation

FAILURE ANALYSIS OF WATER – JACKET HEATER

JIANG Hong-ye (Southwest Petroleum Institute, Chengdu Sichuan 610500, China), YAO An-lin, YIN Ping, et al. *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 27, NO. 5, 75–77, 2005 (ISSN 1000–2634 IN CHINESE)

It is very important to prevent the water – jacket heater from accidents, improve its reliability, and expand its using life for safety of oil & gas gathering and transmission. The fault tree analysis is the causality of failures from the top tree event to the bottom tree event. The analysis was conducted from the results to the causes, from the top to the bottom. The method is the characteristics of simplicity, easy understanding, flexibility, an effective method for reliability analysis and evaluation of engineering. All factors that may make the water – jacket heater failure was analyzed in the paper, and builds a fault tree with failure of water – jacket heater as top event was set up. With the fault tree analysis, the minimum cut – set of the fault tree was obtained. With the calculation of structure significance of bottom events, the weakest factor was found. The major way of water – jacket heater failure was determined. And the corresponding measures were presented in paper.

Key words water – jacket heater; failure; analysis; fault tree; structure significance

CALCULATION FOR AXIAL TEMPERATURE DROP ON BURIED CRUDE PIPELINE WITH NUMERICAL VALUE INTEGRAL METHOD

XIE Ying (Southwest Petroleum Institute, Chengdu Sichuan 610500, China), YUAN Zong-ming. *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 27, NO. 5, 78–81, 2005 (ISSN 1000–2634 IN CHINESE)

The calculation method of critical temperature was discussed when the flow state of oil was changed on buried crude pipeline. The change of flow state and flow model judged by critical temperature on buried crude pipeline was put forward. On