

含氧煤层气膜分离数学模型的建立与应用

王树立¹, 郑志², 徐晓瑞¹

(1. 常州大学 石油工程研究院, 江苏 常州 213016;

2. 中国石油福建销售分公司 三明油库项目组, 福建 三明 365000)

摘要:针对井下抽采煤层气中混掺空气,给其后续加工利用造成很大困难的现状,首先对煤层气爆炸极限进行了修正,确定了压力条件下煤层气安全操作的临界参数。在此基础上,对含氧煤层气膜法分离进行了探索,建立了中空纤维膜组件分离含氧煤层气的数学模型,并通过正交实验考察了膜组件参数、操作条件等对膜分离效果的影响,以利于膜组件的选择和膜分离过程的设计与优化。

关键词:含氧煤层气;膜分离;数学模型;正交分析

中图分类号:TQ 028.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-9219(2010)06-59-05

煤层气是我国常规天然气的重要接替能源,开发利用煤层气对于增加能源供应、改善能源结构、减少温室气体排放、发展绿色和低碳经济具有重要意义^[1,2]。煤层气的抽采主要分为地面抽采和井下抽采两种方式^[3]。通过地面垂直钻井抽采的煤层气,其甲烷含量纯度高,可方便地通过管道进行输送,或直接液化后通过汽车、火车或轮船运送,其运输、储存、管理、使用与天然气无异,利用价值高。对于井下抽采的煤层气,其甲烷含量较低,并混有大量空气,加压过程中伴随着温度的升高,导致爆炸危险性增大,从而限制了其加工利用与压力管输。这部分抽采气即含氧煤层气占到煤层气排放量的60%以上,对其进行分离提纯有利于扩展、提高煤层气的有效利用率和经济价值。

1 含氧煤层气的分离提纯

目前,可应用于从煤层气中分离提纯甲烷的方法一般有低温液化分离、变压吸附及膜分离等,每种工艺方案均具有自己的特色和应用范围^[4,5]。但分离处理矿井煤层气这种含氧可燃混合物时,安全问题是所有分离技术所必须考虑的^[6]。

常温常压下,甲烷与空气混合爆炸的体积含量范围为5%~15%。这个范围会随压力和温度的变化而改变,温度升高和压力升高均会使爆炸浓度范围

扩大。从含氧煤层气中分离提纯甲烷,无论起始混合物中甲烷浓度有多高,随着甲烷的分离减少,在系统内均会穿过爆炸浓度范围,这对任何分离提纯系统都是非常危险的。由于爆炸三角形区会受到混合物压力和温度的影响。在一定温度下,压力越高,区域面积越大;在一定压力下,温度越低,区域面积越小。爆炸三角形区近似地由上、下限和临界点三点的连线确定。另外,可燃物爆炸下限基本不受压力影响,而可燃物爆炸上限受温度和压力影响都比较大。

为此,笔者在考虑1.2倍安全系数的情况下^[7,8],对煤层气爆炸极限进行了修正;并结合煤层气压力条件下的实际工况,回归得到温度与压力的关联式:

$$L_U^p = 1.2 \times [L_U + 20.6 \times (\log p + 1)] \times [1 + 8 \times 10^{-4} \times (t - 25)]$$

$$L_L^p = \frac{1}{1.2} \times L_L \times [1 + 8 \times 10^{-4} \times (t - 25)]$$

$$t = 16.997 \times p^3 - 68.133 \times p^2 + 139.413 \times p + 11.723$$

式中, t —温度,℃; p —绝对压力,MPa; L_U 、 L_L —分别为常温(25℃)、常压下的爆炸上、下限,%; L_U^p 、 L_L^p —分别为温度、压力下的爆炸上、下限,%。

利用上述公式可以计算出任意组分浓度含氧煤层气在压力操作条件下的临界参数,为安全开展含氧煤层气的分离提纯提供一定的理论依据和保障。例如,对于组分为 $\varphi_{CH_4}=52.38\%$ 、 $\varphi_{N_2}=37.62\%$ 、 $\varphi_{O_2}=10\%$ 的含氧煤层气,以甲烷浓度作为爆炸上限,

收稿日期:2010-04-01;基金项目:苏州科技局项目(ZXG0931);
作者简介:王树立(1957-),男,教授,电话 13813698610,电邮 wsl@jpu.edu.cn; 联系人: 电话 13666969552, 电邮 zheng_zhi@tom.com。

即 $L^p=52.38\%$, 可求解出其在压力条件下安全操作的临界压力和临界温度为 $p_c=1.66\text{MPa}$, $t_c=133.46^\circ\text{C}$, 此时的爆炸下限为 $L^p=3.80\%$ 。

2 气体膜分离技术在含氧煤层气分离提纯中的应用

气体膜分离技术是近十几年来崛起的富有生命力的新型分离技术, 具有能耗低、投资小、设备紧凑、占地少、操作简单等优点, 已广泛应用于空气富氧(浓氮)、天然气分离、合成氨弛放气中一氧化碳和氢气的比例调节等气体分离领域^[9]。利用膜技术对含氧煤层气进行分离是目前正在发展且极具潜力和技术挑战性的气体分离技术。

2.1 气体膜分离原理

含氧煤层气膜法分离是基于氧、氮与甲烷在压力推动下透过膜的传递速率不同, 渗透速率快的将在渗透侧富集, 而渗透速率慢的则在原料侧富集, 从而达到分离的目的(图1)。

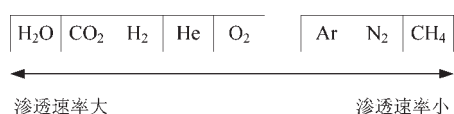


图1 膜分离原理

Fig. 1 Principle of membrane separation

目前, 膜分离常用的多为非多孔膜。气体通过非多孔膜的流动可用溶解-扩散机理来解释^[10]: ①气体与气体分离膜接触; ②气体向气体分离膜的表面溶解(溶解过程); ③气体溶解产生的浓度梯度使得气体在膜中向前扩散(扩散过程), 随后气体就到达

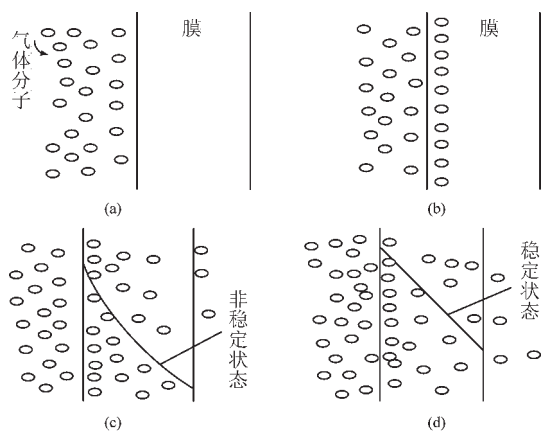


图2 气体在非多孔膜中的扩散机理

Fig. 2 Mechanism of gas diffusing in the non-porous membrane

膜的另一面, 此时, 过程始终处于非稳定状态; ④膜中气体的浓度梯度沿膜厚方向变成常数, 达到稳定状态, 此时, 气体由另一膜面脱附出去的速度变成恒定(图2)。

2.2 含氧煤层气膜分离工艺

膜分离单元是整个膜分离系统的核心单元, 它是由一个或多个膜组件构成的膜分离器。用于气体分离的聚合物膜组件主要有中空纤维式和螺旋卷式及板框式^[11]。分离过程中应优先考虑用装填密度大的中空纤维膜, 因为其装填密度是其他两者的3~10倍。同时, 在非渗透侧的压力降也最小, 可充分利用膜的固有传递性能和推动力。

图3为采用中空纤维膜组件对含氧煤层气进行分离的工艺流程图: 井下抽采煤层气经预处理单元脱除固体杂质、游离水、液态烃等影响膜性能稳定性的有害物质, 加压后导入膜组件壳层, 在相应侧分压差的驱动下, 氧气渗透通过膜壁进入纤维的管程, 沿纤维内侧纵轴逆向流动, 甲烷从膜组件进气口相对的另一侧出口排出。废液送至储罐集中处理; 废气燃烧或放空。

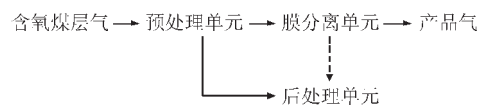


图3 含氧煤层气膜分离工艺流程

Fig. 3 Membrane separation process of oxygen contaminated coal mine methane

3 含氧煤层气膜分离数学模型的建立

3.1 模型假设

为简便起见, 引入如下假设^[12]: ①忽略膜分离器的径向浓度梯度, 仅考虑沿膜长度方向的浓度变化; ②忽略膜分离器内气体流动的不均匀性; ③操作条件下, 各组分的渗透率与压力、组成无关; ④忽略壳层(丝外)气体流动的压力降; ⑤丝内气体流动压力降用 Hagen-Poiseuille 方程描述; ⑥气体粘度与压力无关; ⑦操作条件下, 膜不发生物理形变; ⑧膜分离过程在等温下进行。

3.2 模型推导

对于原料气走壳层、原料气与渗透气逆向流动的操作模式(图4), 建模过程如下:

(1) 以甲烷的渗透系数为基准定义分离系数, 令:

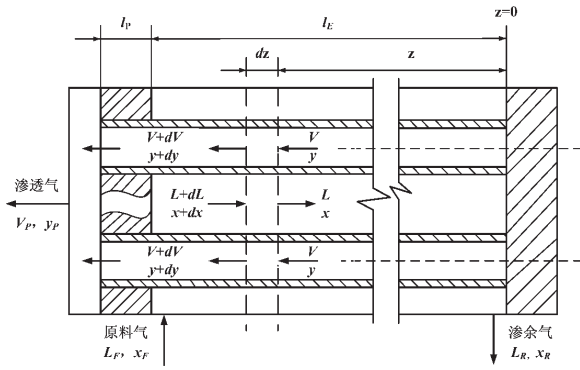


图 4 原料气走壳程、逆流流型,中空纤维膜分离器物料衡算示意图

Fig. 4 Schematic diagram of mass balance in hollow-fiber membrane contactor with feed gas flowing through the shell side in a direction counter to that of penetrated gas

$$J_{Ref} = J_{CH_4}, \quad \alpha_1 = J_{N_2} / J_{Ref}, \quad \alpha_2 = J_{O_2} / J_{Ref}$$

(2) 无因次化, 令:

$$K_1 = \frac{\pi \cdot D_{LM} \cdot N_1 \cdot J_{Ref} \cdot p_F \cdot l_E}{L_F}, \quad K_2 = \frac{128 \mu_m \cdot R \cdot T \cdot l_E \cdot L_F}{\pi \cdot D_i^4 \cdot N_T \cdot p_F^2}$$

$$\gamma = \frac{p_P}{p_F}, \quad z^* = z / l_E, \quad L^* = L / L_F, \quad V^* = V / L_F$$

其中: $D_{LM} = (D_o - D_i) / \ln(D_o / D_i)$

混合气体粘度 μ_m 用下式计算^[13]:

$$\mu_m = \frac{\sum_i x_i \cdot \mu_i \cdot M_i^{0.5}}{\sum_i x_i \cdot M_i^{0.5}}$$

(3) 利用物料平衡及渗透速率方程得到 x, y, L^*, V^* 和 γ 关于 z^* 的微分方程组:

$$\begin{cases} \frac{dx_{N_2}}{dz^*} = K_1 \frac{\alpha_1(x_{N_2} - \gamma y_{N_2}) - x_{N_2} \alpha_1 x_{O_2} - \alpha_2 x_{O_2} \gamma \alpha_1 y_{N_2} - \alpha_2 y_{O_2}}{L^*} \\ \frac{dx_{O_2}}{dz^*} = K_1 \frac{\alpha_2(x_{O_2} - \gamma y_{O_2}) - x_{O_2} \alpha_1 x_{N_2} - \alpha_2 x_{O_2} \gamma \alpha_1 y_{N_2} - \alpha_2 y_{O_2}}{L^*} \\ \frac{dy_{N_2}}{dz^*} = K_1 \frac{\alpha_1(x_{N_2} - \gamma y_{N_2}) - y_{N_2} [\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2} - \gamma(\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2})]}{V^*} \\ \frac{dy_{O_2}}{dz^*} = K_1 \frac{\alpha_2(x_{O_2} - \gamma y_{O_2}) - y_{O_2} [\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2} - \gamma(\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2})]}{V^*} \\ \frac{dL^*}{dz^*} = K_1 [\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2} - \gamma(\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2})] \\ \frac{dV^*}{dz^*} = K_1 [\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2} - \gamma(\alpha_1 x_{N_2} + \alpha_2 x_{O_2})] \\ \frac{d\gamma}{dz^*} = \frac{K_2 \square^*}{\gamma} \end{cases}$$

(4) 边界条件为:

当时 $z^*=0$, 有: $V^*=0$;

$$y_{N_2} = \frac{1 + (\alpha_1 - 1)(x_{N_2} + \gamma) - \{ [1 + (\alpha_1 - 1)(x_{N_2} + \gamma)]^2 - 4\alpha_1(\alpha_1 - 1)x_{N_2} \gamma \}^{0.5}}{2(\alpha_1 - 1)\gamma}$$

$$y_{O_2} = \frac{1 + (\alpha_2 - 1)(x_{O_2} + \gamma) - \{ [1 + (\alpha_2 - 1)(x_{O_2} + \gamma)]^2 - 4\alpha_2(\alpha_2 - 1)x_{O_2} \gamma \}^{0.5}}{2(\alpha_2 - 1)\gamma}$$

当时 $z^*=1$, 有:

$$\gamma = [\gamma_o^2 + 2K_2 \cdot V^* \cdot (l_P / l_E)]^{0.5}$$

其中: $\gamma_o = \frac{p_o}{p_F}, \quad L^* = 1, \quad x_{N_2} = x_{N_2,F}, \quad x_{O_2} = x_{O_2,F}$

在 $z^*=0$ 处, $V^*=0$, 导致了微分方程组中 $\frac{dy_{N_2}}{dz^*}$

$\frac{dy_{N_2}}{dz^*}$ 两项的值在 $z^*=0$ 处不确定。应用罗必塔法则^[14], 得到:

$$\frac{dy_{N_2}}{dz^*} = \frac{\alpha_1(1 - y_{N_2}) \frac{dx_{N_2}}{dz^*} - \alpha_2 \cdot y_{N_2} \cdot \frac{dx_{O_2}}{dz^*} + \alpha_2 \cdot y_{N_2} \cdot \gamma \cdot \frac{dy_{O_2}}{dz^*}}{2[(\alpha_1 \cdot x_{N_2} + \alpha_2 \cdot x_{O_2}) - \gamma(\alpha_1 \cdot y_{N_2} + \alpha_2 \cdot y_{O_2})] + \alpha_1 \cdot \gamma(1 - y_{N_2})}$$

$$\frac{dy_{O_2}}{dz^*} = \frac{-\alpha_1 \cdot y_{O_2} \cdot \frac{dx_{N_2}}{dz^*} + \alpha_2(1 - y_{O_2}) \cdot \frac{dx_{O_2}}{dz^*} + \alpha_1 \cdot y_{O_2} \cdot \gamma \cdot \frac{dy_{N_2}}{dz^*}}{2[(\alpha_1 \cdot x_{N_2} + \alpha_2 \cdot x_{O_2}) - \gamma(\alpha_1 \cdot y_{N_2} + \alpha_2 \cdot y_{O_2})] + \alpha_2 \cdot \gamma(1 - y_{O_2})}$$

将其代入原方程组中进行计算即可。

3.3 模型求解与应用

按照表 1 中给出的膜组件参数及操作条件, 对含氧煤层气膜法分离过程进行了数值模拟, 利用 MATLAB 数学软件自带的 BVP 编辑器实现求解^[15]。

表 1 中空纤维膜组件参数和操作条件

Table 1 Parameters of hollow-fiber membrane module and relevant operational conditions

中空纤维膜长度 /m	1.0
中空纤维内外径 / m/ m	400/500
中空纤维根数	12000
原料气侧压力 /MPa	1.0
渗透气侧压力 /MPa	0.1
进气流量 /mol/s	1.0
温度 /K	298.15

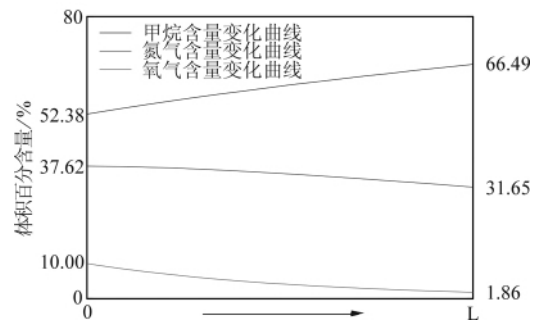


图 5 含氧煤层气各组分浓度沿膜长度方向变化曲线

Fig. 5 Concentration change curves of each component in oxygen contaminated coal mine methane along the length of membrane contactor

结果显示,经膜处理后,原料气中氧气体积分数由10%降至1.86%,甲烷体积分数由52.38%提高到66.49%(图5)。

4 含氧煤层气膜分离过程的影响因素分析

采用 $L_{18}(3^7)$ 正交表^[16]对含氧煤层气膜分离过程中不同因素对其分离效果所产生的影响进行分析(表2,表3)。定义脱除率和甲烷浓缩倍数为:

$$\psi_{O_2} = \frac{L_F \cdot x_{F,O_2} - V_P \cdot y_{P,O_2}}{L_F \cdot x_{F,O_2}} \quad (1)$$

$$e_{CH_4} = \frac{y_{P,CH_4}}{x_{F,CH_4}} \quad (2)$$

表2 正交实验的因素与水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal test

因素	水平		
	1	2	3
A 原料气的进气压力 /MPa	0.8	1	1.2
B 原料气的进气流量 /mol/s	0.5	1	1.5
C 原料气中氧气的体积分数 /%	6	8	10
D 膜纤维的长度 /m	0.9	1.2	1.5
E 膜纤维的内/外径 /mm/mm	135/440	220/440	135/300
F 膜纤维的根数	5000	10000	15000
G 膜材料 ^[1]	TCDA-DADE	SPI-0	SPI-5

表3 含氧煤层气膜分离正交实验设计

Table 3 Orthogonal experimental design for membrane separation of oxygen contaminated coal mine methane

实验号	因素						
	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3	3
4	2	1	1	2	2	3	3
5	2	2	2	3	3	1	1
6	2	3	3	1	1	2	2
7	3	1	2	1	3	2	3
8	3	2	3	2	1	3	1
9	3	3	1	3	2	1	2
10	1	1	3	3	2	2	1
11	1	2	1	1	3	3	2
12	1	3	2	2	1	1	3
13	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	3	1	2	1	3
15	2	3	1	2	3	2	1
16	3	1	3	2	3	1	2
17	3	2	1	3	1	2	3
18	3	3	2	1	2	3	1

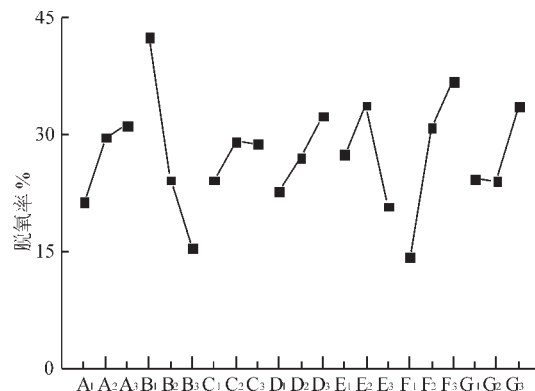


图6 脱氧率与七因素关系图

Fig. 6 Relationship between deoxygenation rate and investigated factors

以脱氧率为响应,各因素对其影响的主次关系依次为: $B > F > E > A > D > G > C$ (图6)。进气压力的增加,提高了各组分气体在膜内的渗透系数,但氧气的增幅更大,造成组分间的分离系数随之增大,从而提高了膜对其的分离效率。进气流量的增加,使得单位时间内膜处理量急剧增加,部分原料气未透过膜就直接从膜组件出口排出,导致膜分离效率的降低。原料气中氧组分浓度的增加,提高了其在混合气体中的分压,增加了其在膜中的溶解度和扩散的推动力,有利于氧在膜内的传质,但浓度增大到一定程度时,分离效率有所下降,可能存在一个最优处理范围。当膜纤维长度、内径、根数增加时,膜处理的有效面积随之增大,膜分离效率得到提高。对于不同的膜材料,其分离效果存在显著差异,为使氧气脱除得更彻底,需选用对氧气有较大渗透系数且具有合适分离系数的膜材料。

以甲烷浓缩倍数为响应,各因素对其影响的主次关系依次为: $B > F > G > E > D > A > C$ (图7)。氧气脱除

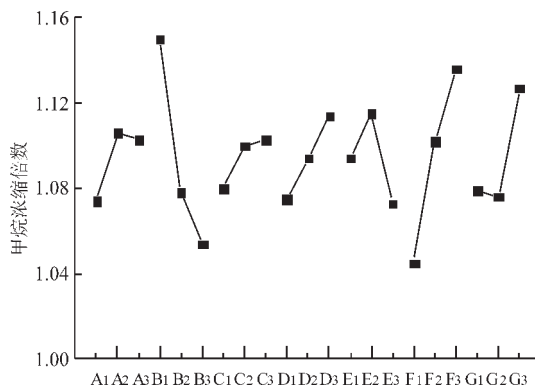


图7 甲烷浓缩倍数与七因素关系图

Fig. 7 Relationship between CH_4 enrichment factor and investigated factors

的程度直接反映了甲烷被提浓的程度,即脱氧率越高,提浓程度亦越高,各因素对甲烷浓缩倍数的影响机理如前所述。

5 结语

我国具有丰富的煤层气资源,对其进行开发利用具有能源、环保、煤矿安全等经济、社会、环境的三重效益。本文以井下抽放煤层气即含氧煤层气为研究对象,对其分离提纯开展了理论研究。鉴于含氧煤层气膜分离过程中存在爆炸危险性,对其爆炸极限进行了修正,以确定压力条件下安全操作的临界参数。建立了中空纤维膜组件分离含氧煤层气的数学模型,并利用 MATLAB 数学软件实现求解。在模型的基础上,利用正交分析考察了膜组件参数、操作条件等对膜分离效果的影响,以指导膜组件的选择和膜分离过程的设计与优化。

目前,膜法在含氧煤层气分离提纯的应用中还存在一些不足或是缺陷,例如甲烷的浓缩倍数不是很高,现阶段膜分离仅适用于煤层气的提浓而无法实现其纯化;产品气中各组分浓度已处于爆炸极限范围之外,但氧气含量仍未达到管道输送的气质要求。上述问题有待于在膜材料及其制备、膜工艺优化、集成技术开发等方面寻求突破。

符号说明:

R -通用气体常数, $8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$; T -开氏温度, K ; M -摩尔质量, kg/kmol ; J -渗透系数, $\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot 1.33 \text{ kPa})$; α -理想分离系数; l_e -中空纤维膜长度, m ; l_p -封头长度, m ; D_{LM} -中空纤维内外径的对数平均值; D_i -中空纤维(丝)内径, m ; D_o -中空纤维(丝)外径, m ; N_f -中空纤维根数; μ -气体粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; L -轴向任一点原料气侧摩尔流率, mol/s ; V -轴向任一点渗透气侧摩尔流率, mol/s ; L_F -原料气的摩尔流率, mol/s ; V_p -渗透气的摩尔流率, mol/s ; p_F -原料气侧压力, MPa ; p_P -渗透气侧压力, MPa ; p_o -渗透气出口压力, MPa ; x -某组分在原

料气侧的摩尔分率, %; y -某组分在渗透气侧的摩尔分率, %
下标: i -组分 i ; F -原料气(侧); P -渗透气(侧); m -混合气体

参考文献

- [1] 崔长春.煤层气开发利用前景诱人[J].天然气化工,2008,33(3):71-74,78.
- [2] 辜敏,鲜学福.提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究[J].天然气化工,2006,31(6):6-10.
- [3] 中联煤层气有限责任公司.中国煤层气开发产业化对策研究[M].北京:石油工业出版社,2007.
- [4] Olajossy A, Gawdzik A, Budner Z, et al. Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption[J]. Chem Eng Res Des, 2003, 81(4):474-482.
- [5] 郭璞,李明.煤层气中 CH_4/N_2 分离工艺研究进展[J].化工进展,2008,27(7):963-967,982.
- [6] 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.
- [7] 张平,季长华.煤层气利用及增压输送的安全性分析[J].天然气与石油,2008,26(1):16-20.
- [8] 严铭卿.燃气输配工程分析[M].北京:石油工业出版社,2007.
- [9] Ravanchi M T, Kaghazchi T, Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review[J]. Desalination, 2009, 235(1-3):199-244.
- [10] 黄维菊,魏星.膜分离技术概论[M].北京:国防工业出版社,2008.
- [11] 金离尘.中空纤维膜技术的现状与发展[J].纺织导报,2009,(5):45-52.
- [12] 时钧,袁权,高从塔.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [13] 魏凯丰,宋少英,张作群.天然气混合气体粘度和雷诺数计算研究[J].计量学报,2008,29(3):248-250.
- [14] Shanhe Wu, Lokenath Debnath. A generalization of L' Hospital-type rules for monotonicity and its application[J]. Appl Math Lett, 2009, 22(2):284-290.
- [15] 黄华江.实用化工计算机模拟-MATLAB在化学工程中的应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [16] 方开泰,马长兴.正交与均匀试验设计[M].北京:科学出版社,2001.

Establishment and application of membrane separation model for oxygen contaminated coal mine methane

WANG Shu-li¹, ZHENG Zhi², Xu Xiao-rui¹

(1. Research Institute of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;

2. Project Team of Sanming Oil Depot, PetroChina Fujian Marketing Company, Sanming 365000, China)

Abstract: The coal mine methane (CMM) from underground drainage is contaminated by air that makes it extremely difficult to further process and utilize. The critical parameters for CMM safe operation under practical pressure condition were determined by means of amending the explosive limit of CMM, and based on that the membrane separation of oxygen contaminated CMM was studied. A mathematical model of separation of oxygen-containing CMM by the hollow-fiber membrane module was established, and the influences of membrane module parameters and operational conditions on separation effects were investigated by orthogonal test so as to provide guidance for the selection of membrane module and the design and optimization of membrane separation process.

Key words: oxygen contaminated coal mine methane; membrane separation; mathematical model; orthogonal analysis