

天然气储罐液化装置脱氮工艺流程研究

王嘉伟 王希贤 高 健

(新地能源工程技术有限公司装备集成分公司设计室, 河北 廊坊 065000)

摘 要: 天然气在国家发展过程中, 发挥着至关重要的作用, 尤其是在社会发展过程中, 单容 LNG 储罐在中小型天然气液化装置中应用广泛, 但其安全性较低因此需要对现有的天然气储罐液化装置进行优化, 以提高天然气液化的质量。基于此, 本文从脱氮工艺流程入手, 深入分析具体的工艺环节、对具体的设备进行优化, 选择最合适的天然气液化工艺, 推动国家天然气液化装置产业化发展。

关键词: 天然气; 液化装置; 脱氮流程; 储罐

0 引言

近年来, 伴随着液化天然气产业的不断发展, 我国液化天然气质量指标的有关标准也在不断地提高。《液化天然气》(GB/T38753-2020) 对各种类型(贫液型、常规型和富液型)的液化天然气的含氮量要求都在 1% 以下。因此, 对于含有高含氮量的天然气, 必须增加一道脱氮环节。就天然气液化系统中常见的两种脱氮流程, 展开综合性分析, 对具体的液化流程和相关装置进行优化, 以此确保天然气液化行业得到进一步发展。

1 天然气液化特点分析

第一, 相比于压缩天然气, 在密度上要高一些, 从而可以减少存储成本和运输成本。第二, 液态天然气与压缩天然气相比, 其燃烧时所散发出的热量要大得多。第三, 液态天然气是一种十分重要的洁净能源, 它的燃烧对环境的影响很小。由于液化天然气的诸多优点, 它已成为国内一种应用十分广泛的清洁能源, 加之, 伴随着社会发展, 各个行业对天然气的需求都在增加, 目前, 我国在液化天然气的运输中, 以两种形式为主, 一种是通过管道在陆地上进行运输, 一种是通过专用的液化天然气船来运送进口的液态天然气, 许多大型的接收站也都建在沿海较大的港口码头, 要想进一步提升其应用效率, 就必须对其制取工艺进行优化^[1]。

2 液化天然气脱氮工艺必要性分析

由于液化天然气的含氮量太高, 既影响了液化天然气的贮存, 又影响了后续的使用, 所以对于含氮量太高的液化天然气, 应增设脱氮层。随着国家能源结构的不断调整, 以及人们环保意识的不断提高, 液化天然气由于其清洁环保、储存及运输便利等优点, 在

中国的能源布局中占有了越来越大的比重。当前, 液化天然气已经被大量地用于汽车、发电、工业、城镇燃气等各个领域, 我国的天然气液化产业得到了持续发展。

从实际情况来看, 液化天然气高含氮量的不利因素较多, 具体表现为以下几点:

我国液化天然气主要由管线运输, 包括页岩气、煤制气等, 但我国管线运输的天然气质量标准未对含氮量进行严格限定, 导致我国不同地区管线运输的天然气含氮量差异很大, 变化幅度很大, 且在最近两年呈现上升的态势。

在最近几年, 在液化天然气生产过程中发现, 其生产过程中的 NH_3 分子质量浓度变化幅度在 2%~6% 之间, 最高浓度高达 10%。若在液化天然气的液化工艺中没有进行脱氮, 则会使原料气体中的氮气流入到液化天然气中, 从而给液化天然气的存储和后期的使用带来很大的负面影响。

在相同生产条件下, 当 LNG 中的含氮量较高时, LNG 贮槽内的闪蒸气体体积较大; 结果表明: LNG 产物的饱和温度和气化潜热随 N_2 浓度的增大而降低, N_2 浓度越高, LNG 贮箱的日蒸发速率就越大; 上述两方面的综合作用将导致 LNG 液化过程中挥发性气体 (BOG) 含量增大, BOG 的重新液化过程能量消耗增大, 从而导致项目运营费用增大, 收益下降。液化天然气中的氮气浓度越高, 产物浓度越高, 氮气浓度的涨落将引起 LNG 浓度的改变, 液化天然气储罐中的液化气易发生层叠和滚动, 造成储罐压力过高而损坏。液化天然气中的高含氮量会引起液化天然气的热量下降, 从而给液化天然气的使用者带来负面的影响, 比如液化天然气驱动的车辆功率下降, 或者是减少引

擎的寿命。

3 液化天然气制取流程分析

某调峰型液化天然气生产设备,其天然气利用量为 50 万 m^3/d ,预期年产液化天然气 100000t,所采用的液化方法是一种国外很先进的单循环混合制冷剂,与传统的级联式液化以及其他混合器冷冻方式相比,该方法有着十分显著的优势,其主要表现为能耗相对较少,投资费用也相对较少,并且在后续运营和维修上也会相对容易一些。液化天然气生产工艺包括三个环节:

第一,预处理环节,在该环节中,主要是针对天然气中存在的二氧化碳、水等杂质进行去除,并对天然气做脱酸干燥处理。第二,在对天然气进行了预处理之后,对其进行了液化分离,该液化分离是由氨气或其他多分子碳氢化合物形成的制冷剂进行的,在进行了液化分离之后,可以获得液态天然气。第三,将液化分离所得的液化天然气进行存储和输送,以弥补上一期所消耗的制冷剂。

液化天然气在进行脱水时,先将已进行了脱碳处理的天然气送入到分子筛过滤分离器,这一操作的目标是尽快去除天然气中的氨液杂质;其次,利用两套分子筛干燥机,对已被过滤过的气体进行干燥处理,处理完毕后,将气体通过过滤器、汞分离器,进行气体液化。在脱水过程中,也可以通过调整开关阀来进行再生,其基本原则是用少量的再生天然气来充分吸收分子筛中储存的水分,以确保分子筛的重复使用,因此可以大幅度地降低天然气液化的造价成本。以该生产装置为例,所采用的脱氮工艺流程如下:

在混合制冷剂冷凝脱氮流程中,在脱氮塔内设置了一个底部重沸器和一个顶部冷凝器,该顶部冷凝器的冷却能力是通过该混合制冷剂来直接供应的。利用液化石油气贮槽中的较低浓度 BOG 对纯化后的气体进行了交换,得到了纯化后的气体,再经主换热器进行了预冷却,达到了预定的温度后,再通过重力式分离器进行了分离。被分离出来的气体在主换热器处进行预冷和液态处理,然后通过 V5 阀门被输送到脱氮塔的中间部分进行精馏反应。将 BOG 与天然气进行了交换,将其进行了压缩和降温,然后在主换热器中进行了预冷,然后通过 V4 阀门,再将其送入脱氮塔中进行精馏反应。采用混合制冷剂对脱氮塔顶的富氮废气进行了低温处理,得到的富氮废气在塔顶以回流液的形式排出,经过一次二次加热后再排出。对于在脱氮

塔中通过了脱氮工艺的合格的液化石油气,还需要通过主热交换器进行冷却,然后通过 V6 阀门进入到液化石油气储槽中进行贮存。主换热装置的冷却能力以复合冷却方式为主。

4 液化天然气脱氮流程对比

除了上述提出的脱氮流程之外,BOG 再液化洗涤脱氮工艺流程,也是目前较为常见的一种,反氮化柱是一个单一的洗脱柱,从重新液化的 BOG 供给塔顶的回流液,从重烃分离器顶端的气相供给塔顶的蒸腾气体。用液化石油气储存槽中的较低浓度的 BOG 对纯化后的气体进行换热,再用主换热器对纯化后的气体进行预冷却,达到某一特定的温度后,再用主换热器对纯化后的气体进行再循环。在此基础上,将一小股被分离出来的气体送入脱氮塔底槽,另一股则通过一次换热装置进行冷却,再通过 V5 阀门送入脱氮塔中段进行精馏。BOG 与天然气交换后,经压缩、降温后,通过主换热器将其预冷到规定的温度,然后通过富氮废气与冷机进行交换,最后通过 V4 阀门到达脱氮塔顶进行净化处理。脱氮塔顶的富氮废气经过冷凝器和主热交换器再加热,一部分排出,剩余的废气再流入 BOG 压气机。对于经过脱氮处理的液化天然气,在经过脱氮处理后,再通过 V6 阀门,将液化天然气送入液化天然气贮存槽。主热交换器需要的冷却能力以一个混合制冷剂的冷却周期为主。在这一脱氮流程中,LNG 储罐中的 BOG 气体经过 BOG 冷箱复热后进入 BOG 增压系统,增压至 0.6~1.5MPa。而后,BOG 依次通过 BOG 冷箱和液化冷箱后将 BOG 冷却至 $-154^{\circ}\text{C} \sim -165^{\circ}\text{C}$ 的液态,然后进入脱氮换热器进一步被冷却至 $-168^{\circ}\text{C} \sim -176^{\circ}\text{C}$,再经过节流膨胀后温度降至 $-178^{\circ}\text{C} \sim -185^{\circ}\text{C}$,进入氮气脱除设备分离出的氮气高点放空,净化后的天然气回收至 LNG 储罐。

对比分析:

利用 ASPENHYSYS 仿真平台,对两种不同的反氮化过程进行了仿真和比较。仿真和计算假设:第一,纯化后的气体处理能力为 $20000\text{m}^3/\text{h}$,进料冷却箱内压力为 5.2MPa。根据我国近年来液化天然气装车装置中的天然气来源,选择了含氮量为 2%~10% 的天然气作为研究对象。脱氮塔底液化气的含氮量可保持在 1% 以内。第二,BOG 的重新液化压力是 3.0MPa,第三,制冷剂压缩机的入口和出口的压力和温度都是一样的,并且制冷剂都是三段式节流。第四,根据某公司在多个工程上的实践资料,将工艺二中脱氮塔的操作

作压力设置在 0.18MPa, 确保液化天然气可以顺畅地流入到液化天然气贮存器。第五, 在相同的原料气体和液化天然气质量, 回收率, 换热器温差等情况下, 第 1 步中脱氮塔的操作压力较小, 设备的操作能量消耗较小, 此处不作详细的说明。在下面的分析中, 各个运行参数都已经将这一影响因素纳入了进去, 并且选择了最耐久的工作压力来作为设计的数值, 在塔顶的冷凝器的冷端温差按照 2.5℃ 来进行计算, 在塔底的再沸器的冷端温差按照 3℃ 来进行计算^[2]。

工艺 1 的整体操作能耗略低于工艺 2, 但在废气中的 CH₄ 浓度越高, 液化天然气的回收率越小的情况下, 工艺 1 的操作能耗比工艺 2 更高。在设备的投入上, 这两种工艺流程中的制冷剂压缩机的主要型号都是一样的。但是, 在流程 1 中, 制冷剂压缩机的电动机和机组的变频启动功率较小, 因此, 制冷剂压缩机组的整体费用也要比其他的方法要更高一些。BOG 压缩机的生产费用也比混合制冷剂冷凝脱氮工艺费用要低, 并且工艺费用之间的差距会随工艺升级优化而扩大。但是, 当原料气体中的氮素浓度变化较大时, 使用 1 工艺的设备调整时间较长, 调整困难, 难以实现最优, 将使其在操作上的优越性大大降低。相比之下, 第二条路线更容易操作, 更灵活, 也更快。

5 液化天然气脱氮流程设备分析

5.1 膨胀流程

膨胀流程也被称为膨胀制冷循环, 它的基本原则是依靠对天然气本身所具有的压力进行膨胀做功, 从而产生液态天然气所需的能量, 该方法更适合于天然气液化, 它具有较高的输送压力, 但是实际使用压力却很低的特点, 而且在工艺流程中还需要进行降解, 所以它更适合于调峰型设备。这样的流程更易于操作, 投资更少, 整体流程更简洁。本工艺过程中, 液化速率取决于扩容效率和扩容比率。氨气膨胀在流程上将会十分地简单、简洁, 并且在运行上更加地灵活, 启动速度将会比其他设备更快, 并且适应能力更好, 更容易进行控制和操作, 但也有一个缺点, 即该设备的能耗会相对较高。氨气-沼气系统的扩展过程相对简单, 对设备的投入相对较小, 对系统的运行灵活性和适应性都较强。

5.2 混合制冷剂流程

混合制冷剂工艺流程主要是将多组分烃类混合物进行制冷, 通过逐级冷凝、节流、膨胀和蒸发等步骤逐步进行冷却^[3]。在全流程中, 液态天然气在进行液

化制造流程时, 其中的混合剂主要是进行压缩, 形成高压之后, 通过预冷后输送到天然气液化分离器。与此同时, 液相经过预冷换热器进行冷却之后, 可以起到节流、降压和降温的作用, 使其与回流后的混合制冷剂搅拌在一起, 构成预冷换热器, 为液态天然气提供所需的能量, 将冷却天然气与分离器的气相液相结合。其次, 由液态分离器生成的气体制冷剂经过预冷换热器的冷却过程, 然后流入到气液分离器中, 将被冷却的气体制冷剂分离为液体和气体, 液体在主换热器中进行冷却, 然后通过节流、降温、降压, 与回流的混合制冷剂结合, 为主换热器供给所需要的低温, 同时, 被冷却的天然气也会与分离出来的液体和气体结合。另外, 将主换热器所分离好的气相制冷剂在冷换热器中进行冷却, 然后进行节流及降温, 最终流动到冷换热器中, 并与冷却天然气混合后, 形成制冷剂^[4]。

6 总结

综上所述, 相比之下, BOG 再液化洗涤脱氮工艺流程更容易操作, 更灵活, 也更快。因此, 该方法已被大量用于中小规模的天然气液化设备。在实际项目中, 要考虑到发电费用以及液化天然气的市场价等多种因素, 以尽量提高设备的投入与产出比例。通过对 LNG 储罐中的 BOG 深度冷却后脱除氮气, 工艺成熟, 适应性强, 特别适合原料气中氮气含量较高且波动范围比较大的工况, 能够部分回收 LNG 储罐放空的天然气, 同时提高储罐储存的安全性。

参考文献:

- [1] 于健. 天然气液化装置工艺设计及运行经验总结 [J]. 化工管理, 2022(36):128-131.
- [2] 吕胜男, 王师婧. 新型天然气液化装置工艺流程及设备特点分析 [J]. 化工管理, 2022(28):155-157.
- [3] 陈延龙, 赵杰. 浅析某天然气液化装置冷箱液化换热器焊缝开裂维修措施及防范要点 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2022, 42(17):41-43.
- [4] 李逐红, 刘胜昔. 新型天然气液化装置工艺流程及设备特点分析 [J]. 化工设计通讯, 2022, 48(03):73-75+81.

作者简介:

王嘉伟 (1996-), 男, 汉族, 河北保定人, 助理工程师, 学士, 研究方向: 天然气液化、燃气调压计量装置、天然气门站。