

一种煤层气储运技术及其应用

刘雪梅¹, 谢 英¹, 杨挺志², 方 曦¹

(1. 西南石油大学, 四川 成都 610500)

2. 四川科宏石油天然气工程有限公司川西南分公司, 四川 自贡 643000)

摘 要:我国拥有巨大的煤层气储量,但是煤层气的开采和利用并未引起高度重视。大量的煤层气排入空气中给环境带来很大的影响,由于常规的储运方式投资太大,用水合物法作为储运煤层气的新方法因其自身的优点将会代替常规的储运方式。着重介绍了一种煤层气水合物的制备技术并指出优点,为投入使用提供理论依据。

关键词:煤层气;水合物;储运技术

文章编号: 1006-5539(2008)03-0019-05

文献标识码: A

0 前言

中国煤系地层发育,煤层气资源极为丰富,遍布全国各地。据报道,中国预测天然气资源总量约为 $40 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。其中,煤层气资源总量约为 $16.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$,约占天然气资源总量的 41%。据最近报道,华北及其邻区,预测煤层气资源总量为 $20 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。可供勘查的有利远景区是:鄂尔多斯盆地河东、渭北含煤区,沁水盆地和顺—长治含煤区,太行山东麓含煤区安阳地区,平顶山含煤区,津西大城含煤区等。最佳远景区是:山西河东、河南安阳红岭、安徽淮南潘集等地区。河南安阳煤层气储量至少有 $86 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。陕西渭北煤田汉城矿区煤层气资源量为 $2.080 \times 10^8 \text{ m}^3$,达到开采品位的资源量约为 $1.908 \times 10^8 \text{ m}^3$,其中一口煤层气钻井日通气量多达 4 000

m^3 。江西煤层气资源量约为 $373 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。河南中原油田预测煤层气资源量可达上千亿立方米。

1 我国煤层气治理和利用技术发展现状

煤炭形成过程中,在高压和厌氧条件下产生大量主要成分是甲烷(占 85%以上)气体,吸附在煤体上,成为煤层气(瓦斯)。在煤炭开采过程中,由于煤体卸压,煤层气在煤体上的吸附平衡条件受到破坏,大量的煤层气就会释放出来。甲烷是一种强烈的温室气体,其温室效应约为 CO_2 的 21 倍,在大气环境中,甲烷对全球温室效应的贡献率高达 18%,仅次于 CO_2 。世界煤炭开采活动每年排放的甲烷达 $360 \times 10^8 \sim 580 \times 10^8 \text{ m}^3$,约占全球甲烷排放量的 5%~8%。我国煤层气年排放量约为 $80 \times 10^8 \sim 100$

收稿日期: 2007-12-10

作者简介: 刘雪梅(1983-),女,四川资阳人,西南石油大学油气储运在读硕士研究生,主要从事天然气储运方向研究。电话: (028) 83033248

$\times 10^8 \text{ m}^3$, 约占全球煤层气排放量的 1/4。到 2001 年底, 全国仅有 185 个煤矿建立了井下煤层气抽放系统和地面输气系统。年抽放煤层气 $7.4 \times 10^8 \text{ m}^3$, 全国平均井下煤层气抽放率仅为 23%。而由于缺乏利用设施和有效的利用途径, 煤层气年利用量不到 $5 \times 10^8 \text{ m}^3$, 如 2000 年的利用量仅为 $3.2 \times 10^8 \text{ m}^3$, 2004 年国有高瓦斯突出矿井平均煤层气的开发率仅为 10% 左右。另外, 由于抽放管路与方法不合理, 相当部分甲烷浓度低于 30% 的煤层气因无工业应用价值、常规提纯成本高而直接排放到大气中, 既造成环境污染, 又浪费资源。因此, 利用水合物方法, 对抽放煤层气进行提纯是一种可行的途径, 其工艺流程如图 1^[1]。

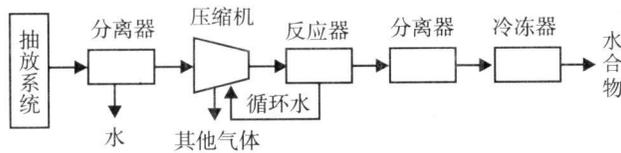


图 1 煤层气提纯、水合工程流程

图 1 所示是煤层气提纯、水合工程流程, 抽放系统流出的煤层气经脱水后加压, 在反应器中低温水合后, 脱水冷冻成固体水合物, 非水合气体则由反应器中排出。煤层气形成水合物的过程也就是除去非水合气体的提纯过程。

2 水合物的方式运输煤层气的优点和技术可行性^[2]

2.1 水合物方式运输天然气的优点

a 1 m^3 的天然气水合物可以容纳 164 m^3 (标准状态下) 的纯甲烷气体, 在实际生产中由于受到其它气体及杂质的影响, 天然气水合物的储气量受到了一定的影响, 但仍能达到 $150 \sim 160 \text{ m}^3$;

b 以天然气水合物方式储运天然气比较安全, 不像管道方式、液化和压缩方式那样容易出事故。水合物是类似冰状的固体, 不易燃烧。气体释放过程缓慢, 过程升温不大且可控, 可以避免燃烧和爆炸;

c 天然气水合物在绝热、常压条件下可以稳定存在, 储存容易。1922 年, 俄罗斯的 Ershov 和挪威的

Gudmundsson 等人通过实验发现, 水合物在常压和 $-1 \sim -18^\circ\text{C}$ 时, 有意想不到的稳定性, 可储存两年之久。

d 分解再气化比较简单。只要通过简单的加热手段就可将固体水合物直接转化成可使用的气态燃气。水合物的分解一般可以改变水合物的存在条件, 使气体从水合物中分解出来。对确定成分的气体水合物, 有两种方法可使水合物分解: 在一定温度下降压使其压力低于相平衡压力; 在一定压力下升温使其温度高于相平衡温度。

2.2 已有的煤层气储运技术分析

煤层气是一种优质、洁净的能源, 但存在运输问题。储运煤层气的方式一般有以下几种: 管道输送法、储气包法、压缩法 (CNG)、液化法 (LNG) 以及吸附法 (ANG)。管道法是利用管道线路施行定点输送煤层气的; 储气包法是将煤层气压入低压涂胶气袋进行储存的; 压缩法是将煤层气高压压缩进行储存的; 液化法是对地质开采的煤层气气体通过“三脱”净化处理, 实施低温液化处理而成; 吸附法是将多孔吸附剂填充在储存容器中, 在中高压 (3.50 MPa 左右) 条件下, 利用吸附剂对煤层气高的吸附容量来增加煤层气的储存密度。通过比较这几种煤层气储运方法, 我们得出: 管道输送法虽然技术成熟, 但是存在输送压力高, 初投资较大的缺点; 储气包法技术也较成熟, 但是承压较低, 储气量较小, 使用寿命也较短; 压缩法的储气量较大, 但是投资费用高, 安全性较差; 液化法虽然储气密度高, 但是压力高成本也高; 吸附法虽然要求压力低, 但是由于吸附剂寿命较短, 吸附和脱附周期长, 所以这种方法应用较少。由于以上的几种储运方法或多或少存在很多缺点, 所以人们一直在寻找一种高效、经济的储存方式。以煤层气水合物的方式储存煤层气由于在费用投资、安全稳定、操作简单等方面都有其突出的优点, 受到人们的广泛关注。

2.3 水合物法储运煤层气技术的可行性研究

煤层气是以甲烷为主的多元气体。通过文献讨论, 煤层气水合物就是水和天然气的笼型结构物, 其中水分子借助氢键形成主体结晶网络, 网络中的孔穴内充满轻烃、重烃或非烃分子。笼型结构水合物

有 I 型、II 型和 H 型结构三种类型, 它们分别包含数目不等的水分子和气体分子。结构 H 型水合物一般在原油和凝析油种形成, 而天然气水合物可形成前两种结构^[5]。据现有实验资料显示: 0℃时甲烷水合物的形成压力一般为 2.78 MPa, 随着温度的升高, 形成压力也相应提高。煤层气中甲烷体积分数一般大于 80%, 二氧化碳体积分数小于 5%, 氮气体积分数为 10% 左右, 烷烃与氮气所占比例成互为消长关系。此外, 在低级煤中还有微量重烃组分, 同时也有氢气、氫气等成分, 因含量甚微一般忽略不计^[6]。

1990年, Gudmundsson 提出在大气压条件下, 水合物可在 -15℃ 以上的较高温度条件下通过轻微隔热实现稳定储存。他认为这是由于水合物的分解过程所需要的热量只能来自于邻近的水合物颗粒, 如果储罐绝热效果较好, 那么水合物将维持平衡状态, 除非外界加热, 否则它将保持稳定。所以煤层气水合物储存只要求储罐绝热效果好并且无外界热源, 一般情况下它不会分解, 在运输过程中, 只要达到上述条件, 煤层气可以水合物状态进行输送。水合物本身的热导率为 18.7 W/(m·K), 比一般的隔热材料还低, 因而水合物的储运容器不需要特别的隔热措施。其分解可通过改变其平衡条件来实现, 如升高温度、降低压力, 或向其中加入电解质或醇类物质, 技术上也并不太难^[8]。

3 水合物制备技术

目前水合物储运煤层气可行性分析的理论基础已经较成熟, 很多作者通过理论探讨、试验支持等都充分论证了水合物储运煤层气的可行性, 所以笔者这里只做少量讨论。

3.1 水合物煤层气合成原理^[3]

水合物的形成过程是气体分子填充水分子形成晶穴的传热、传质过程:



水合物的形成过程包括气体分子在水(或水溶液)中的溶解过程、晶核形成和水合物生长过程, 见图 2, 它包括诱导区和生长区。在水合物形成初期高压低温是水合物形成的主要因素, 在水合物生成过程中压力会大幅度下降, 一旦晶核形成进入水合

物生长期, 水合物可很快形成, 在一些水合物制备工艺中, 考虑到水合物生成时的压降问题, 会增加压力调节装置来提供维系后续水合物生成所需要的高压^[7]。

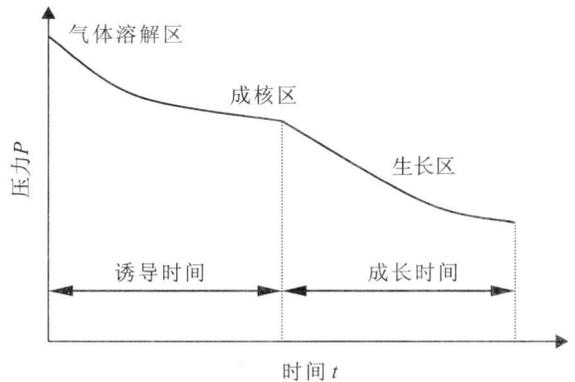


图 2 水合物形成过程

影响水合物生成的主要因素是温度和压力, 压力越高水合物生成的速度越快, 越低则生成的速度越慢; 温度越低水合物生成的速度越快, 另外, 在水中加入一定的促进剂或抑制剂也可以加快或减缓水合物的生成速度, 如十二烷基硫酸钠就可以加快水合物的生成速度, 而氯化钠或氯化钙则可以减缓水合物的生成速度。

影响水合物形成过程的其他因素有: 气体组成、水合物形成的推动力(压力温度)、水与天然气的接触面积、水合物形成反应釜的形式、化学添加剂和水的状态等。气体成分对水合物形成影响很大, 一般来说大分子烃类物质使水合物的相平衡压力降低, 形成水合物的类型也可能发生改变。

3.2 气体水合物制备技术

目前, 气体水合物制备技术已经有了一定的发展, 但尚未达到实用阶段。主要有以下几种形式^[4]:

3.2.1 紊流扰动下的水合物制备技术

该方法是借助流体(气流或水雾)运动来产生扰动, 增强甲烷分子与水分子的接触, 从而促进水与甲烷的接触水合。这种方法可以用两种方式来实现, 一种是在已建立的富冰水环境下, 利用甲烷气体压力使气体冲击冰水, 增强气-水的接触; 另一种方法是在建立的低温富气环境中, 利用喷嘴将水直接雾化到气体中, 实现水颗粒与气体的良好接触。

这种水合物制备技术目前已经有成套的工艺和设备,从目前的技术发展趋势来看,利用紊流扰动下的水合物制备技术具有一定的发展前景,也是最近在进行研究的内容。

Gudmundsson⁵¹提出的喷雾强化方式制备水合物专利在制备天然气水合物中应用广泛。为提高实际制备效果,该专利中还采用分离装置进行未反应气的再循环以及水的再循环。

Heinemann⁶¹先后共提出两项采用水流雾化的方式进行水合物制备的专利,第一项采用滚筒加螺旋输送装置的天然气水合物制备工艺,可以实现连续生产。第二项采用喷雾加流化床的方式进行天然气水合物制备的工艺过程,并在反应器筒壁上采用了除霜装置,来避免水合物粘附在筒壁上以及下部采用具有挤压效果的分离装置。

3.2.2 机械搅拌下的水合物制备技术

采取在一定容器内放置定量冰块或冰颗粒,通入甲烷后,通过机械搅拌促成冰—气接触来制备水合物,直至水合全部完成。机械搅拌可以破碎已形成包裹冰颗粒的水合物来促进水(冰)与反应气体的接触。可以将这种方式归类于创造富冰水环境、维持稳定压力控制条件下的水合物制备工艺。机械搅拌下水合物的制备工艺如图3所示。

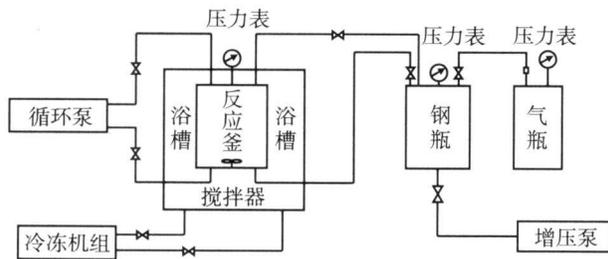


图3 机械搅拌下水合物示意图

这种工艺下,反应釜的底部放置了定量的冰或者冰颗粒,并装有搅拌器,首先是将钢瓶中的空气排尽,将气瓶里的高压煤层气放到钢瓶里,关闭和气瓶连接的阀门,打开向反应釜送气的阀门,用增压泵打压,随着煤层气不断地通入反应釜,搅拌器通过机械搅拌破碎已形成包裹冰颗粒的水合物,同时循环泵开始将反应釜中未反应的煤层气重新送入反应釜中,冷冻机开启对浴槽中的溶液进行降温,保证反应釜中冰或者冰颗粒稳定存在。

通过一些研究和实验报告,天然气水合物可在

2~6 MPa压力和0~20℃温度下在搅拌器中生成。对于压力的设定基于两点考虑,压力过高第一不够安全,第二增压要增加成本,所以我们将压力定为5 MPa,即反应釜中的压力维持在5 MPa左右,反应器温度将气—水体系过冷到理论平衡线以下4~5℃时水合物即可形成。

由水合物成核动力学的Vysniauskas—Bishnoi机理¹⁹,成核速率方程为:

$$r = k A_i (H_2O)^{1/2} (CH_4)^{1/2} M^b \quad (1)$$

又由水合物生长动力学理论可知,水合物形成气的消耗速率为:

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{D^* A_i (f - f_0) \cos \theta - (f - f_0)}{\sin \theta} \quad (2)$$

式中 A_i ——气液接触面积。

上两式均说明,增大气液接触面积能有效加快反应速率并加深反应程度,而物理搅动和气体紊流扰动都能增大气液接触面积,提高气、水混合效率。因此反应釜内设置搅拌器。将水合物从晶体表面移走,最低搅拌速率为400 r/min¹⁰;据国外有关研究,一般搅拌速率控制在600 r/min以下,故将搅拌速率定为500 r/min。

所研制的设备除了和其他的水合物合成设备一样能够合成水合物外,理论上有其自身特点:

- 反应釜的容积比一般反应釜大;
- 整个工艺中没有循环水的工序和设备,减少了投资成本;
- 甲烷气体从反应釜的底部用喷嘴喷向反应釜,而循环泵的使用让未形成水合物的煤层气又重新喷向反应釜,增大了煤层气和冰或者冰颗粒的接触面积,提高了水合物生成的效率;
- 搅拌器通过机械搅拌破碎已形成包裹冰颗粒的水合物,提高水合物的储气密度。

由于所研制的设备是在前人研究的基础上,做了一些改进,比如增加反应釜容积、去掉循环水装置以及在反应釜中加入机械搅拌装置等,理论上总结出该装置的一些优点,为以后的实验以及工业应用提供了技术支持和理论基础。

4 结论和建议

机械搅拌下的水合物制备技术在实验过程或工业应用中有可能遇到的问题:

a 如何排尽反应釜和钢瓶中的空气,该装置中是利用机械搅拌促成冰—气接触来制备水合物,制备初期是否可以通过注水排水方法来排尽空气,如果采用这种方法对反应釜中原有的冰、冰颗粒是否有影响,或者是否应该在通水的同时开启冷冻机组,使未排尽的水直接冷冻成冰,这个问题是应该考虑的。

b 搅拌器功率问题,在搅拌过程中,该用多大的功率进行搅拌才能有破碎已形成包裹冰颗粒的水合物来促进水(冰)与反应气体接触的功效,功率的大小是否有上限和下限。

c 生成的水合物和剩余的冰颗粒同时存在于反应釜的底部,在取出的过程中该如何蒸发掉冰,而不至于破坏已生成的水合物。

这种机械搅拌下的水合物制备技术,工艺流程和设备都较为简单,在理论上能够投入使用,但是技术离实际应用还有较大距离,尤其是在工业应用中还有很多未考虑到的突发状况,所以其推广应用还需要解决以上的技术问题或者是更多的问题。

我国每年有大量的煤层气直接排放到空气中,大量的直接排放不但是—种资源损失,而且还会带来温室效应,对环境是—种污染。采用水合物技术对煤层气进行储运是—门新兴的科学技术,它不但储气量大、运输方便,而且安全、经济,是—种很有前途的煤层气储运方式。本文主要阐述了通过机械搅拌制备煤层气的水合物原理及优点,自制实验合成

装置,希望试验设备稍加改善即可用于生产。

参考文献:

- [1] 赵建忠,韩素平,石定贤,等.煤层气水合物技术的应用前景[J].矿业研究与开发,2005 25(5):40-43
- [2] 黎 俐,邢银全.煤层气水合物技术在储运中的应用[J].山西化工,2006 26(5):33-35
- [3] 郭相平,胡耀青,赵建忠.新型煤层气储运技术及其应用[J].矿业研究与开发,2005 25(1):53-55
- [4] 徐新亚,刘道平,黄文件,等.水合物技术在煤层气储运中的应用前景[J].中国煤田地质,2005 17(3):17-19
- [5] 税碧垣.天然气水合物储存技术应用研究与发展[J].天然气工业,1999 20(2):93-97.
- [6] 李小彦,王 强,杜新锋.我国煤层气成分变化及时空分布特征[J].煤田地质与勘探,2002 30(6):22-24
- [7] 付 越,陈树军,陈保东,等.天然气水合物生成及分解的工艺流程设计[J].天然气工业,2006 26(3):134-137.
- [8] Gudmundsson J S, Parfak una M. Storage of Natural Gas Hydrate at Refrigerated Condition. AIChE Spring National Meeting. Q. New Orleans 1992
- [9] Vysnjanskas A, Bihnoip R A. Kinetic Study of Methane Hydrate Formation [J]. Chem Eng Sci 1983 38(7):1061-1072
- [10] 胡萃薇.稳定的天然气水合物制备工艺设计[D].成都:西南石油大学研究生院,2002 24-29
- [11] Heinemann R F. Process for Making Gas Hydrates [P]. U S Patent 6028234 2000-07.