

Study of Extracted Coalmine Gas Storage and Transportation Technology Based on Hydration

Qiang Wu, Taotao Xu, Bo Pang, Baoyong Zhang

College of Safety Engineering & Technology, Heilongjiang Institute of Science & Technology, Harbin, China

E-mail address: leitao-007@163.com

Abstract: Accelerating hydrate formation is the key of extracted coalmine gas storage and transportation by using hydrate technique. Using hydrate equipment, the effects of tetrahydrofuran (THF) solution mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS) on gas hydrate curing process were studied. The test systems were tetrahydrofuran(THF)solution with molar concentration of 0.3 mol L^{-1} and mixture of sodium dodecyl sulfate(SDS) with three different molar concentrations of 0.2 , 0.35 and 0.50 mol L^{-1} . The pressure-temperature-time (p-T-t) curves in the formation process were obtained and the gas hydrate formation rate was calculated based on the formula of gas hydrate formation rate. The results showed that addition of THF solution mixture of SDS solution enhanced the hydrate formation rate to certain extent, leading to the acceleration of gas hydrate formation. Hydrate formation rate tended to improve with the increase of SDS concentration in three text systems and the highest formation rate could get up to $4.522 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, with SDS molar concentration of 0.50 mol L^{-1} .

Keywords: extracted gas; hydrate; formation rate; gas hydration curing; gas storage and transportation

煤矿抽采瓦斯水合固化储运技术研究

吴强, 徐涛涛, 庞博, 张保勇

黑龙江科技学院安全工程学院, 哈尔滨, 中国, 150027

E-mail address: leitao-007@163.com

摘要: 促进水合物快速生成是利用水合物技术进行煤矿抽采瓦斯储存运输的关键。利用可视化水合物实验设备, 研究了四氢呋喃(THF)和十二烷基硫酸钠(SDS)对瓦斯水合固化过程的影响。实验获取了3个体系中, 即: THF摩尔浓度为 0.20 mol L^{-1} 的 THF 溶液及 SDS 摩尔浓度为 0.20 、 0.35 和 0.50 mol L^{-1} 的 THF-SDS 复配溶液中瓦斯水合物生成过程的压力-温度-时间(p-T-t)曲线, 结合水合物生长速率模型对实验数据进行计算和分析。结果表明: THF-SDS 复配体系在一定程度上提高了瓦斯水合物生长速率, 促进了水合物的形成; 3个体系中随着 SDS 浓度的提高, 生长速率呈增大趋势, SDS 浓度为 0.50 mol L^{-1} 的复配溶液中水合物生长速率最大可达 $4.522 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

关键词: 抽采瓦斯; 水合物; 生长速率; 瓦斯固化; 瓦斯储运

1 引言

矿井瓦斯是与煤伴生一种非常规天然气, 是煤矿安全生产的重大隐患, 具有燃烧、爆炸和突出危险。瓦斯的主要成分 CH_4 是一种具有强烈温室效应的气体, 其温室效应是 CO_2 的 20 多倍, 对臭氧层的破坏能力是 CO_2 的 7 倍, 在煤矿生产中大量瓦斯通过矿井通风排空, 对大气环境造成严重影响。同时, 瓦斯又

是一种洁净、高效、优质和安全的新能源, 据新一轮全国瓦斯资源预测结果显示, 我国陆上煤田埋深 2000m 以内的浅范围区域拥有的瓦斯资源量为 $36.81 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 与我国陆上常规天然气储量($30 \times 10^{12} \text{ m}^3$)相当^[1], 是常规天然气最现实可靠的补充或替代能源。因此, 对瓦斯进行抽采利用可以有效防止瓦斯事故的发生, 减少瓦斯排空造成的大气污染, 对改善我国煤矿安全生产条件、缓解常规油气供应紧张状况和实现国民经济可持续发展具有十分重要的意义。

资助信息: 国家自然科学基金资助项目(50904026, 50874040); 黑龙江省自然科学基金资助项目(B2007-10); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目(2007RFXXS050, 2008RFQXG111)

由于我国瓦斯气井远离城市和大型工业区、分布不集中和单井储量有限等分布特点及远距离输送难度大限制了瓦斯的开发利用,因而急需一种安全高效、成本低廉的瓦斯储运方法,水合物方法是一种可选的途径^[2-3]。瓦斯水合物是小分子量瓦斯组分气体(CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 CO_2 等)与水在一定温度和压力条件下络合而成的一种冰的、非化学计量的笼形晶体化合物,具有高含气率、高分解热的特性^[4],可在1~6 MPa、0~10 °C条件下生成,常压、-15 °C以上稳定储存;标准状况下,1 m³瓦斯水合物可储存160~210 m³瓦斯气体,加热或降压即可实现其分解。以固态形式出现的气体储运技术是完全不同于管道输送、液化技术的新型储运技术,其温和的储气条件和相对较高的储气能力使煤矿抽采瓦斯的固态储运方式成为可能;应用水合物技术储运瓦斯费用低且安全可靠,在技术和经济上具有一定的优越性。

2 实验部分

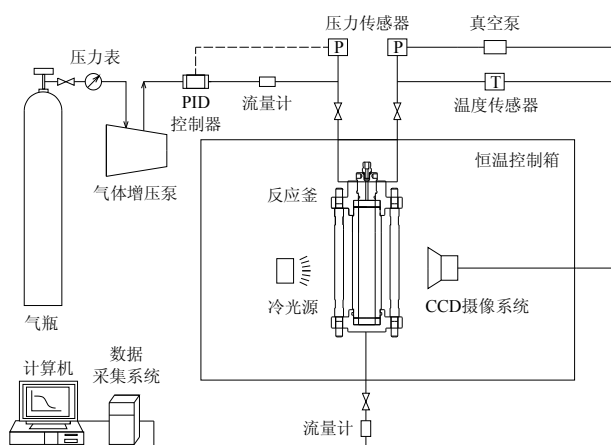


Figure 1. Experimental set-up for high pressure test

图 1. 瓦斯水合物高压实验设备系统图

本文实验所需要的煤矿瓦斯水合固化实验装置如图 1 所示。该装置主要由可视高压反应釜、恒温控制箱、增压系统、温压测定系统、数据采集系统、摄像系统组成。水合反应釜为 150 ml 全透明反应釜,极限承压 20 MPa,使用温度范围-10 °C~50 °C,可以直接观测水合物生长过程。本实验装置可以完成实验过程中图像采集、温度和压力等数据实时记录等功能。

实验研究了合成瓦斯气样在 3 种 SDS 浓度的 THF-SDS 复配溶液中水合物的生成过程,实验条件具

体参数见表 1。所用试剂:合成瓦斯气样($59.5\%\text{CH}_4+35.2\%\text{N}_2+5.3\%\text{O}_2$),购自哈尔滨黎明气体有限公司;分析纯 THF,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;分析纯 SDS,天津凯通化学试剂有限公司;自制蒸馏水。

表 1. 瓦斯水合固化实验体系的具体参数
Table 1. Parameters of experimental systems for gas hydration

实验体系	THF/ mol·L ⁻¹	SDS/ mol·L ⁻¹	初始压力/ MPa	实验环境热力学参数	
				温度/°C	压力/MPa
1		0.20	4.00	1.29-21.77	3.04-4.00
2	0.50	0.35	4.00	1.02-22.19	3.01-4.00
3		0.50	4.00	1.18-21.85	3.13-4.00

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

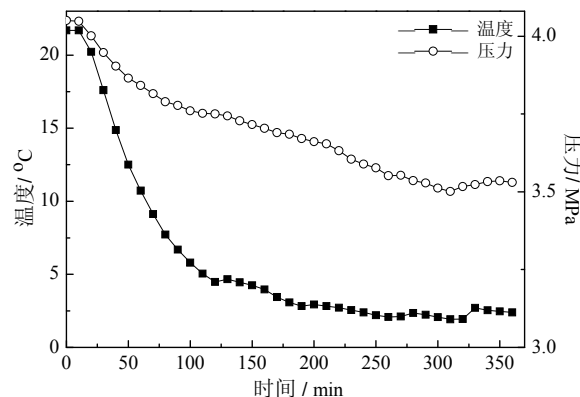


Figure 2. Relationship curves of temperature and pressure with time of hydrate formation in system 1

图 2. 体系 1 中水合物生成压力、温度和时间的关系曲线

实验首先在浓度为 0.50 mol·L⁻¹THF 和 0.20 mol·L⁻¹SDS 复配溶液、初始压力 4.00 MPa 的条件下进行了体系 1 瓦斯气样水合固化实验,可视观察水合物生成过程。实验初始温度 21.69 °C、压力 4.05 MPa,开始缓慢制冷,159 min 时刻溶液中细小的水合物颗粒使溶液由澄清变为浑浊,此时反应体系温度为 4.509 °C,压力为 3.712 MPa。水合物以块状形式从左向右迅速生长,180 min 时刻左侧溶液和釜壁生成大量水合物,并且水合物上端出现支晶;当反应至 360 min 时气相压力不再发生变化,水合反应达到平衡,水合物生成结束。体系 1 水合物实验压力和温度随时间变化

曲线如图 2 所示。

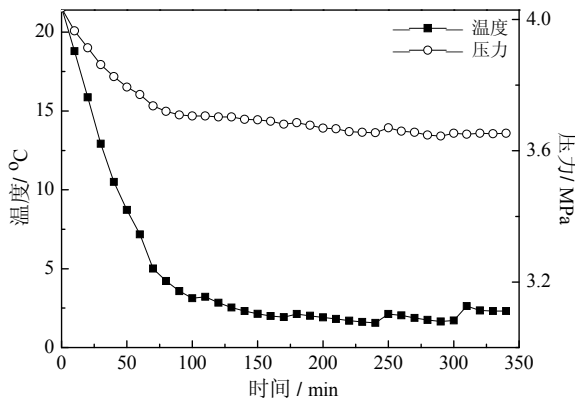


Figure 3. Relationship curves of temperature and pressure with time of hydrate formation in system 2
图 3. 体系 2 中水合物生成压力、温度和时间的关系曲线

对于体系 2 瓦斯气样水合反应实验，初始温度 21.57 °C、压力 4.04 MPa，开始缓慢制冷，103 min 时刻溶液底部出现少量可视絮状水合物。此时反应体系温度为 4.848 °C，压力为 3.737MPa。水合物向两侧继续增长，138 min 时刻气-水界面及釜壁生成晶状水合物；水合物继续增多，气相压力不断下降，当反应至 340 min 气相压力不再发生变化，水合物生成结束。体系 2 水合物实验压力和温度随时间变化曲线如图 3 所示。

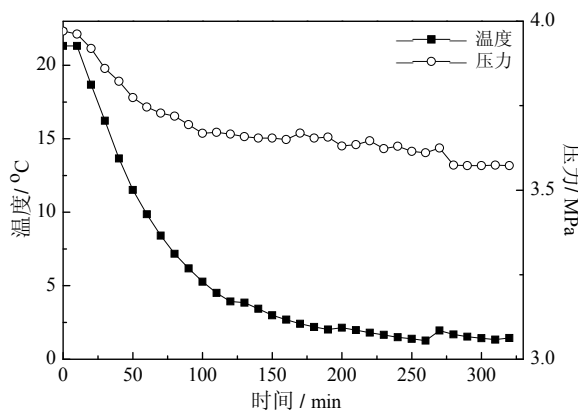


Figure 4. Relationship curves of temperature and pressure with time of hydrate formation in system 3
图 4. 体系 3 中水合物生成压力、温度和时间的关系曲线

对于体系 3 瓦斯气样水合反应实验，初始温度 21.32 °C、压力 4.01MPa，开始缓慢制冷，97 min 时刻溶液内部出现白色块状水合物。此时反应体系温度为

4.805 °C，压力为 3.683 MPa。随着反应的进行，水合物不断增大，同时溶液液面不断下降，到 280 min 时刻釜壁几乎全部被水合物覆盖；当反应至 320 min 时水合反应达到平衡，水合物生成结束。体系 3 水合物实验压力和温度随时间变化曲线如图 4 所示，3 次实验结果参数如表 2 所示。

表 2. THF 和 SDS 复配溶液对瓦斯水合固化影响实验结果
Table 2. Experimental results of the effects of THF and SDS mixed solutions on mine gas hydration formation

实验体系	THF/ mol·L ⁻¹	SDS/ mol·L ⁻¹	水合物生成参数		生长速率 10 ⁻⁶ /m ³ ·min ⁻¹
			温度 /°C	压力 /MPa	
1		0.20	4.509	3.712	1.901
2	0.50	0.35	4.848	3.737	2.034
3		0.50	4.805	3.683	4.522

3.2 结果分析

水合物生成过程包括水合物晶体成核和晶体生长 2 大阶段^[5]，利用气体状态方程，根据水合物生成过程中任意两个时刻 t_1 、 t_2 间的时间差 τ (min) 及水合物体积方程，计算出水合物的生长速率为：

$$\frac{dV_{\text{hyd}}}{dt} = \left(V_W + \left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_W} \right) \times m_W \right) \times 10^{-6} / \frac{\tau}{60} \quad (1)$$

式中， V_W 为水合物生长过程中转化为晶腔的水的体积， cm^3 ； m_W 为反应过程中消耗水的质量， g ； ρ_W 为水的密度， g/cm^3 ； ρ_H 为水合物空腔的密度，对于 I 型水合物取 $0.796 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，对于 II 型水合物取 $0.786 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。本实验中水合物类型为 II 型，从表 2 中可以看出，随着 SDS 浓度的提高，实验体系中水合物的生长速率呈增长趋势，这说明在一定范围内，SDS 浓度的提高对生长速率有促进作用。

水合物生成的必要条件是在溶液中过饱和，过饱和度和是水合物生成的推动力，所以水合物生成的难易与气体在水溶液中的溶解度密切相关，然而瓦斯气体主要组分在水中溶解度很小，气体在纯水和含电解质水溶液中生成水合物存在生成速度慢以及储气密度低等问题。孙志高等^[6]在 4.54 MPa、275.15 K 条件下，对合成天然气(各组分的体积浓度分别为 CH_4 92.05%、

C₂H₄ 4.96%、C₃H₈ 2.99%) 在静止的纯水中生成水合物实验表明, 28h 后水合物才开始生成。本文实验结果表明, 在 SDS 浓度最高的体系 3 中, 97min 时便出现可视水合物晶体。分析认为, 阴离子表面活性剂 SDS 能增强水分子之间的氢键作用^[7], 显著降低溶液的表面张力, 使烷烃易于溶入液体, 促进气体溶解, 加快晶核形成过程, 提高了水合物生成的速率, 从而加快水合物生成的动力学进程。3 个实验体系中瓦斯水合物生成时刻温度分别为 4.509、4.848 和 4.805 °C, 对应压力为 3.712、3.737 和 3.683 MPa。由 Sloan 水合物相平衡计算软件得到纯 CH₄ 在压力 3.712、3.737 和 3.683 MPa 生成水合物的相平衡温度分别为 3.622、3.693 和 3.540 °C, 而相同压力条件下 CH₄-N₂-O₂ 瓦斯生成水合物相平衡温度要远低于纯 CH₄。笔者认为, THF 作为一种水溶性聚合物, 可以与瓦斯组分气体和水络合形成 II 型水合物^[8], 水合物生成热力学条件因水合物构型不同而不同, 由于加入 THF 改变了瓦斯生成水合物构型, 降低了生成压力, 使水合物在相对温和的条件下生成, 从而改善了水合物生成的热力学条件。

4 结论

1) 通过与文献[6]对比, THF-SDS 复配体系对水合物的生长有一定的促进作用。表面活性剂 SDS 可以显著降低溶液的表面张力, 加快气体分子在溶液中达到溶解平衡的速度, 提高了水合物生长速率。THF 本身可以形成水合物, 改变了瓦斯生成水合物构型, 改善了水合物生成的热力学条件。

2) 表面活性剂可以使水合物在静止的系统中快速生长, 并提高水合物在形成过程中的储气密度, 是水合物应用技术的一大突破。表面活性剂种类繁多, 但目前国内外对其影响的机理研究还不深入, 表面活性剂存在时水合物生成和分解动力学应成为今后研究

的一个方向。

3) 瓦斯水合固化储运工业化应用的基础是水合物的快速生成, 因此本文实验可以为瓦斯水合固化储运成为一种新的储运方式提供相应的理论借鉴, 同时也可以应用到氢能储存、二氧化碳固结等相关领域。

References (参考文献)

- [1] CHEN Yongwu. The Development Prospect of China's Natural Gas Industry in the Early 21st Century [J]. *Natural Gas Industry*, 2000(1), P1-4.
陈永武. 中国 21 世纪初期天然气工业发展展望[J]. *天然气工业*, 2000(1), P1-4.
- [2] VOROTYNTSEV VM, MALYSHEV VM, MOCHALOVGM, et al. Separation of gas mixtures by the gas hydrates crystallization method [J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2001, 35(2), P119-123.
- [3] Zhao Jianzhong, Han Suping, Shi Dingxian, Guo Xiangping. Application Prospects of Coaled Methane Hydrate Technology [J]. *MINING R&D*, 2005, 25(5), P40-43.
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), P 40-43.
- [4] SUN Jianhua, WU Qiang, ZHANG Baoyong. Effect of nonionic surfactant Tween on the process of gas hydrate formation [J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2), P191-195.
孙建华, 吴强, 张保勇. 非离子型吐温系列表面活性剂对瓦斯水合物生成过程的影响[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2), P191-195.
- [5] ZHANG Baoyong, WU Qiang. Dynamic Effect of Surfactant on Gas Hydrate Formation Process [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 36(4), P478-481.
吴强, 张保勇. 表面活性剂在瓦斯水合物生成过程中动力学作用[J]. *中国矿业大学学报*, 2007, 36(4), P478-481.
- [6] SUN Zhigao, MA Rongsheng, GUO Kaihua, FAN Shuanshi, WANG Ruzhu. Experimental investigation of the effect of surfactants on storage properties of methane hydrates [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2003, 37(7), P723-726.
孙志高, 马荣生, 郭开华, 樊栓狮, 王如竹. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究[J]. *西安交通大学学报*, 2003, 37(7), P723-726.
- [7] Zhong Y, Rogers R E. Surfactant effect on gas hydrate formation [J]. *Chem. Eng. Sci*, 2000, 55(19), P4175-4187.
- [8] ZHANG Baoyong, WU Qiang, ZHU Yumei. Effect of THF on the Thermodynamics of Low-Concentration Gas Hydrate Formation [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 37(7), P203-208.
张保勇, 吴强, 朱玉梅. THF 对低浓度瓦斯水合分离热力学条件促进作用[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 37(7), P203-208.