

# 煤层气的利用和液化

何 翌

CHEMTEX 康泰斯(中国)工程有限公司

煤层气, 俗称煤矿瓦斯, 是非常规天然气。它是与煤伴生、共生的气体资源, 其主要成分为甲烷。地下和露天煤矿以及在煤的加工、储存和运输过程中都会产生甲烷。在大多数国家, 地下煤矿是煤层气的最大单一来源。在运行的地下煤矿中, 出于安全考虑, 甲烷必须在井下操作中通过大量的通风系统除去。这些通风系统保持煤矿的安全, 但同时也排放出大量浓度很低的甲烷。同时从矿井脱气系统的水平井或垂直井也可回收甲烷气体。煤层气的主要成分甲烷, 是一种具有强烈温室效应的气体, 其温室效应为二氧化碳的 2.4 倍。据测算, 所有人类活动造成的温室效应中, 20% 是由甲烷引起的, 而我国煤矿排放的甲烷占全球的 35% 以上, 相当于荷兰全国所有温室气体的总排放量。

世界煤层气储量约占世界天然气总储量的 30% 以上, 世界上已经发现的 26 个最大的天然气田 (>2830 亿立方米) 中, 就有 16 个是煤层气田, 其煤层气储量占天然气总储量的 77%, 位居世界前五位的特大气田均为煤层气田。我国煤层气资源十分丰富, 是世界上继俄罗斯、加拿大之后的第三大煤层气储量国, 占世界排名前 12 位国家资源总量的 13%。根据最新一轮资源评估结果, 我国埋深 2000 米以浅的煤层气资源量达 31.46 万亿立方米, 相当于 450 亿吨标煤, 350 亿吨标油, 与陆上常规天然气资源量相当。煤层气是我国常规天然气最现实可靠的替代能源。煤层气的开发利用具有一举多得的功效: 提高瓦斯事故防范水平, 具有安全效应; 有效减排温室气体, 产生良好的环保效应; 作为一种高效、洁净能源, 产生巨大的经济效益, 在一定程度上改善我国的能源结构。

## 1. 煤层气的利用方式

煤层气的利用技术可分为四大类: 1) 替代天然气, 2) 在矿址就近直接使用, 3) 发电或热电联产, 4) 简单处置。在替代天然气时, 高质量的煤层气仅需很简单的处理即可压缩送入长输管线。而中等质量的煤层气则需要更多的处理以提高质量。就近的锅炉、加热炉和其它燃烧装置可以使用中高质量的煤层气代替煤或其它传统燃料。内燃机和燃气轮机也可使用中高质量的煤层气发电或供热, 并且可以用含有少量甲烷的煤矿释放气作为燃烧空气。当销售或使用煤层气无利可图时, 最好的减少煤层气排放的方法就是送入火炬烧掉。

### 1.1 煤层气的直接使用

有很多机会可以就地或就近使用煤层气。对于低质煤层气, 直接使用有时甚至比将其提纯替代天然气更有利。就地使用的方式包括用来干燥煤产品, 在锅炉和加热炉中与其它燃料混烧等。

### 1.2 发电和热电联产

除了将煤层气直接燃烧供热外, 也可以通过热电机组进行发电。内燃机可以使用甲烷含量低至 45% 的煤层气发电。已经有很多使用煤层气发电的内燃机电厂, 如澳大利亚的 APPIN 电厂。在德国、英国、日本、澳大利亚以及中国都已经成功地建设了使用煤层气为燃料的燃气轮机电厂。一些先进的燃气轮机甚至可以使用甲烷含量低至 35% 的煤层气。和内燃机相比, 燃气轮机维护更经济, 而且有更多的废热供热电联产。热电联产装置可以利用来自内燃机发电机或燃气轮机发电机的废热产生热空气供热, 亦可生产蒸汽或热水供加热或者工业使用, 或者去驱动吸收

式制冷机。装置达到一定规模时可以考虑联合循环。传统的发电系统一般运行效率在25%-40%，联合循环装置的效率可达到80%。

### 1.3 驱动燃料电池

燃料电池的工作有点像普通电池但又有区别，它不会失效或需要重新充电。只要有燃料它即可产生电力。由于燃料在燃料电池中并不燃烧，所以不产生像化石燃料燃烧通常排放的污染物。燃料电池安静、高效而且没有污染。此外，用煤层气燃料电池驱动的电力装置可避免使用氢气所需要的额外的设施。

迄今为止，大多数燃料电池的设施都是示范性的。本世纪以来，有少数商业化的装置已经投入运行。虽然目前燃料电池供电的成本仍高于传统的发电模式，但是其高度可靠性和无污染性使其正得到越来越多的关注。

### 1.4 合成燃料

煤层气也可用来作为甲基叔丁醚DME，甲醇和其它类型合成燃料生产的原料。合成燃料的生产通常需要大量的甲烷（14万立方米/天以上）。DME是一种用途广泛的合成燃料，比如作为抗爆剂、气雾剂等。日本NKK、住友和TAIHEYO煤矿公司已经利用煤层气在日本的KUSHIRO COLLIERY成功地合成了DME。NKK指出这一方式有望成为减少大气中甲烷排放物的重要手段。

### 1.5 作为天然气的替代

当煤层气中甲烷的浓度在30%-90%时，即可考虑将其作为一种有价值的燃料加以利用，比如用内燃机或燃气轮机发电，直接在锅炉或加热炉中燃烧，或者将其浓缩或是提纯作为管道天然气输送，甚至液化。典型煤层气组分和管道天然气规格如下所示：

	煤层气 (%)	管道天然气规格(一般)
氧气	3 (2-6)	10 ppm
氮气	16 (9-26)	3% 最大
二氧化碳	3 (3-9)	3%最大
甲烷	78 (65-85)	97%

当气质达到管输天然气标准时，天然气长输管线常常是煤层气最易达到的市场。如果煤层气的甲烷含量在95%以上（31.8MJ/m<sup>3</sup>），非烃成分少于4%且无氧气，煤层气只需进行适度的处理即可压缩送入长输管线。达不到管输质量的煤层气可以通过除去不需要的成分，或者与高热值的气体如丙烷混合提高质量。

煤层气的浓缩和提纯通常需要在完整的设施中进行处理除去氧气、二氧化碳、水和氮气。其中最关键也最昂贵的部分是脱氮或液化单元（NRU）。脱氮技术包括深冷分离，变压吸附，选择性吸收。

煤层气的成分随矿的不同，井的不同甚至于时间的不同而不同。一般说来，只要甲烷含量高于50%，将其质量改善在经济上即很可能可行。当煤层气的甲烷含量高于90%时，其需要的处理将大大简化，也就更具有价值。实际上，大部分的煤层气改质项目的煤层气的组分都在表一所示范围。如果长输管线可以接受更宽松的煤层气组分，那么对于煤层气工厂的投资将产生显著的影响。

处理后的煤层气可以作为管输天然气使用，或成为生产CNG和LNG的低成本替代物。由于具有储存比大，运输方便灵活，可以调峰等诸多优点，LNG已经成为一种重要的天然气形式在世界范围内形成了开采、液化、运输和再气化一整条产业链。根据预测，未来15年中国天然气需求的年增长率将达到12%，两倍于国民生产总值的增速。到2020年，中国天然气供应中的51%将来自国内气田的开采，39%将来自液化天然气进口，届时中国沿海将建成12个进口液化天然气接收站，另外的10%可能来自俄罗斯和中亚国家的管道天然气进口。2005年我国通过海运进口的液化天然气已达到320万吨，2010年将达到1900万吨，2015年将达到3300万吨。因此将煤层气液化生产LNG具有广阔的市场前景和社会意义。

## 2. 煤层气的液化

煤层气液化前需要将其中的杂质如氮气、氧气、二氧化碳和水等脱除，这些物质在液化工艺所采用的低温状态下会冻结，并堵塞设备或降低换热器的性能，并且会对管道和设备造成腐蚀。可以用一种或几种工艺的组合将杂质从甲烷中分离，关键是根据具体情况综合选择安全、有效和经济的工艺路线。

### 2.1 煤层气的净化

#### 2.1.1 氧气的脱除

煤层气和天然气组成的一个主要区别是煤层气中很多时候都会含有氧。除氧的方法很多，但是最适合煤层气的是催化脱氧。催化脱氧是很强的放热过程，氧含量每增加1%温升大约为700F。装置能容忍的温度上限是关键。由于工艺操作的温度实际上不能高于2000F，所以当进气的氧含量超过1.5%时，需要进行循环。也可以考虑将部分反应热在装置内部进行耦合。使用氢气可以对更高浓度的氧予以脱除，反应温度低且不需要循环。但是装置需要更多的安全设施。在工艺进行整体优化时，还要考虑气体的爆炸范围。

对于使用溶剂法脱碳，或溶剂法脱氮的场合，除氧将是工艺的第一步。对于PSA法脱碳或脱氮，将是最后一步因为PSA单元可将大部分氧气与氮气一同除去。

#### 2.1.2 二氧化碳的脱除

用溶剂（如胺）或膜对二氧化碳脱除都是成熟可行的。胺系统仅能忍受原料气中很少量的氧气所以胺系统必须设置在脱氧系统后。膜工艺通常不适合把二氧化碳脱除到1%以下。也可以考虑使用分子筛对二氧化碳进行脱除。

#### 2.1.3 水份的脱除

通常使用分子筛进行脱除，这是一种经济而且可靠的办法，在炼油、石化和空分等领域有广泛的应用，简单可靠而且可以进行自动化操作。

#### 2.1.4 硫化氢的脱除

硫化氢在煤层气中并不经常存在。但是当其存在时，浓度必须控制在4ppm以下以满足管输天然气的要求。硫化氢亦可使用溶剂吸收法进行脱除。

#### 2.1.5 氮气的脱除

脱氮单元 (NRU) 是煤层气浓缩或提纯装置中最关键也是最昂贵的组成部分。根据装置的规模和氮气含量的多少,有三种主要的工艺路线可考虑:1) 深冷工艺;2) 选择性吸收;3) 变压吸附。

对于煤层气的液化工厂,往往可以考虑使用深冷工艺一次性将煤层气液化并顺序脱氮。

### 2.5.1.1 变压吸附

用分子筛可以同时除去二氧化碳/氮气和一定程度的氧气。不同的变压吸附系统可能使用不同的分子筛,变压过程也可能有一些细微区别。

大多数变压吸附脱氮系统利用大孔隙碳分子筛在平衡态下对氮气和甲烷的吸收率不同进行工作。在加压过程中,含有氮气和甲烷的煤层气中的甲烷先被吸收。富甲烷气体随着循环甲烷浓度逐渐升高。一般说来,采用变压吸附可以回收95%的甲烷,能够连续运行并且具有出色的操作弹性。

当代的分子筛生产技术可以将分子筛的孔径精度控制在0.1埃。氮气和甲烷的分子直径约为3.6埃和3.8埃,所以,用来脱除甲烷中的氮气可以使用3.7埃孔径的分子筛。这样,氮气和甲烷可以进入分子筛孔隙,而甲烷可以通过分子筛床层。二氧化碳的分子直径为3.3埃,比氮气还小,所以比氮气更容易脱除。在把氮气脱除到管输标准的过程中,CO<sub>2</sub>可以实现一次脱除。氧气的分子直径在3.5埃左右,也能够进入分子筛吸附剂的孔隙,可以与氮气相同的比率脱除。

### 2.1.5.2 选择性吸收

选择性吸收有时也叫作溶剂吸收,这种工艺利用特殊的溶剂对不同的气体组分具有不同的吸收能力进行分离。在石油工业应用较为普遍。已经有一些小型(14万立方米/天)的煤层气装置使用特殊的溶剂对甲烷进行选择性吸附。

### 2.1.5.3 深冷工艺

深冷工艺使用热交换器将高压的原料煤层气液化,然后闪蒸,再用蒸馏塔对富氮和富甲烷物流分离。因此深冷工艺中可以实现脱氮和煤层气液化的一体化。深冷工艺可以回收98%左右的甲烷,回收率在几种脱氮路线中最高,适宜大规模的煤层气浓缩和提纯。

由于氧气在深冷过程中难以有效去除,同时会带来安全上的考虑,如果原料煤层气中含有较多的氧,就需要在深冷分离前对氧气进行脱除。

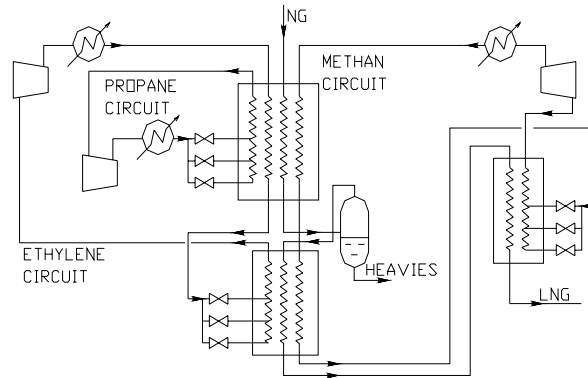
## 3. 煤层气的液化

煤层气液化工艺的核心是制冷部分,对投资和运行费用起决定性作用。由于煤层气的主要组成和天然气接近,煤层气的制冷/液化流程可使用成熟的天然气的制冷/液化工艺,大体有三种类型,分别是复迭(阶式)循环流程、膨胀机致冷流程和混合冷剂致冷流程。

### 3.1. 复迭制冷循环

典型的复迭制冷循环由多个单独的制冷循环组成,多为丙烷、乙烯、和甲烷等数个不同温度级别的循环系统串联,每个系统均有一个压缩机组,获得所需各温度级位的冷剂。在早期的天然气液化生产中,复迭制冷技术有较多的应用。但是其缺点很明显,机组多,流程复杂,控制、操作和维修环节繁多,因而可靠度相对较低。有些采用复迭制冷的大型LNG生产装置为了提高开工率,每个冷剂系统都配备了双透平,虽然这样做可以使装置即使在某个透平出问题时仍

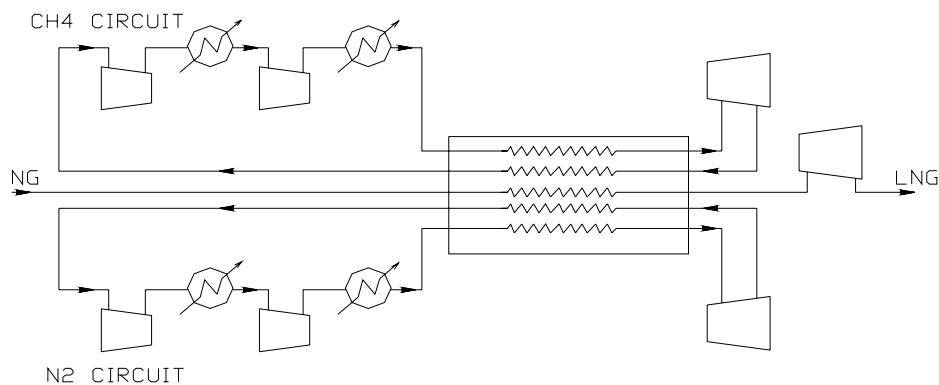
然有可能保持生产，但操作越发复杂，单位投资也大大增加。目前，在超大型的基地型液化工厂，改进型的复迭制冷流程尚有应用。



阶式制冷 液化流程

### 3.2 膨胀致冷循环

膨胀机流程为利用高压制冷剂如氮气、天然气或混合气，通过透平膨胀机绝热膨胀降温实现液化。由于循环气量大、液化率低、换热器传热温差大，功耗大。而且动设备多，尤其是膨胀机的工作性能受原料气压力和组成变化的影响较大。此类工艺仅见于装置能力非常小或环境特殊的场合。



CH<sub>4</sub>,N<sub>2</sub> 双循环带膨胀机的液化流程

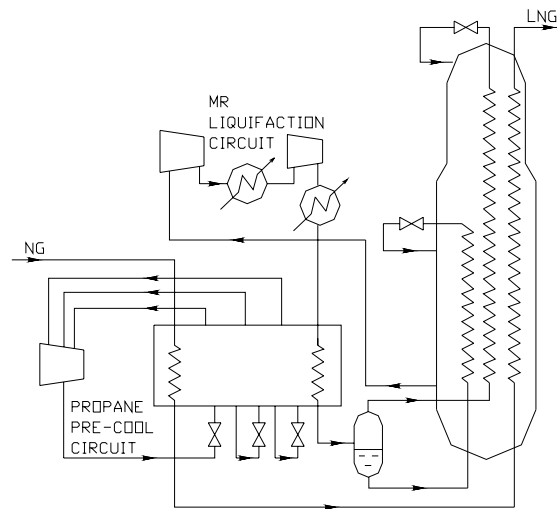
### 3.3 混合制冷循环

混合制冷剂制冷循环MRC是采用N<sub>2</sub>和C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>烃类混合物作为循环制冷剂的工艺。该工艺的特点是在制冷循环中采用混合制冷剂，进行逐级的冷凝、蒸发得到不同温度水平的制冷量，以达到逐步冷却和液化天然气。MRC即达到类似复迭制冷循环的目的，又克服了其系统复杂的缺点。自20世纪70年代以来，混合制冷剂制冷循环在各种规模商业化LNG装置中得到了最多的应用。混合冷剂循环流程优点鲜明，机组设备少，流程简单，相应投资大大降低，控制和维护相对容易。但与此同时，混合冷剂的组成比例应按照天然气原料的组成、压力、工艺流程而异，因此通常对冷剂的配比和原料气的气质要求更为严格。流程计算需要掌握各组分可靠的平衡数据和物性参数，计算困难，需要有可靠的技术和工程设计。目前混合冷剂循环流程主要有以下几种

工艺。

### 3.3.1 丙烷预冷混合冷剂流程

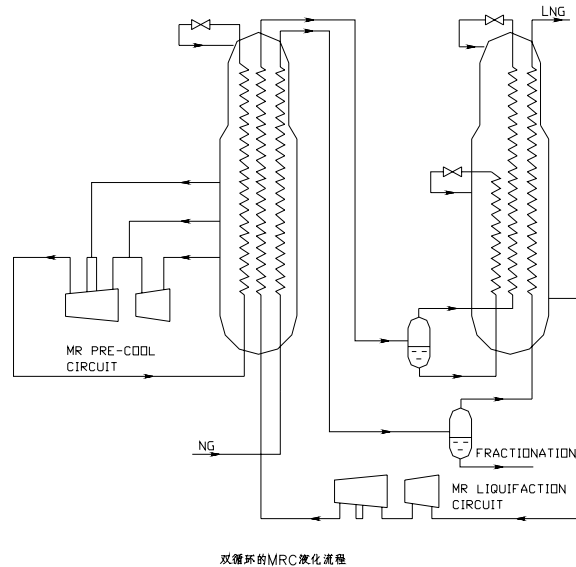
液化所需冷量分两段提供。高温段采用丙烷作为冷剂按几个不同的温度级对原料气和混合冷剂预冷，低温段先后用不同压力级别的混合冷剂把原料气顺序液化。这种工艺采用两个制冷循环，因此也具有复迭制冷的缺点，如机组多，流程复杂，控制，操作和维修环节繁多。和复迭制冷一样，这种工艺仅用在大型的基地型LNG生产装置中。



丙烷预冷的MRC液化流程

### 3.3.2 复迭混合冷剂流程

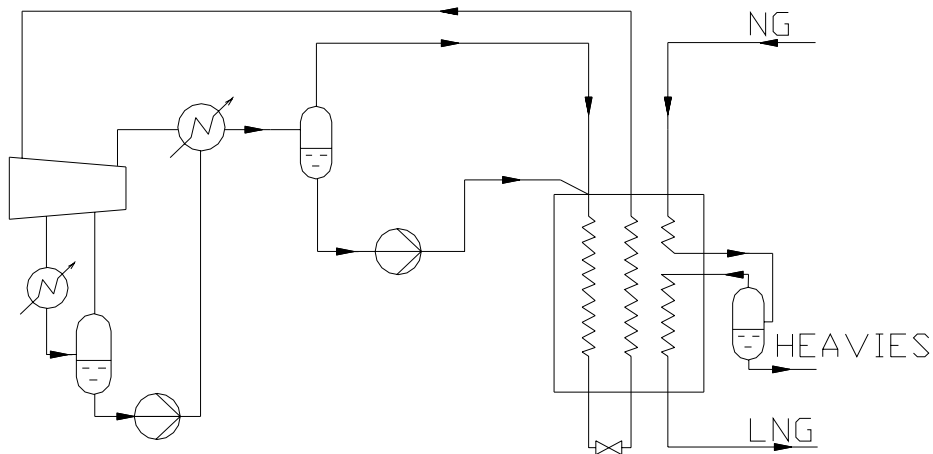
这种流程实际上是丙烷预冷液化流程的延伸，它有两个混合冷剂循环，一个用于预冷，一个用于深冷液化，预冷循环的冷剂为C1至C5中较重几种烃类的混合物，而深冷液化循环中的冷剂则是N2和C1至C5中较轻组分的混合物，通过调节两个循环中混合制冷剂的组分，使压缩机在很宽的进气条件和大气环境下工作。这种概念亦是为400万吨/年以上的大型LNG工厂考虑，甚至在更大型装置上设计了三循环混合冷剂液化流程。



双循环的MRC液化流程

### 3.3.3 单循环混合冷剂流程

这是一种经典而又先进的液化流程，特点鲜明，非常适用于100万吨/年以下的天然气/煤层气液化。传统的混合冷剂采用多组分的混合冷剂一次压缩，利用不同组分不同沸点，部分冷凝的特点，得到所需不同的温度水平，将原料气顺序冷却液化。为同时保持流程的简单和高效性，高压冷剂在进入冷箱入口，应尽量避免在冷箱中部再次出入冷箱进行气液分离，直到冷箱的另一端经节流阀节流减压，全部返回换热器进行闪蒸，向天然气和高压冷剂提供冷量，然后回到压缩机完成闭路循环。



和其他液化流程相比，单级混合冷剂循环流程更简单，控制更方便，开车迅速，操作可靠，对不同组分的原料气有很强的适应性。

先进的单循环混合冷剂循环工艺如美国的PRICO工艺，关键设备可采取模块化设计，可以非常方便的通过放大，缩小来得到所需要的生产能力，控制简单，在各种类型、各种规模的LNG装置都得到了广泛的应用。

#### 4. 煤层气液化工艺的选择

由于和天然气相比，煤层气的来源更复杂，在实际生产运行过程中，供气的质量和条件更容易发生波动，而且LNG作为能源产品，工厂的运行和上下游的衔接非常紧密，尤其是对下游供给的稳定性十分重要。所以一座商业化运行的煤层气液化工厂，首先必须能够满足安全连续稳定生产的需要，还要求工艺要具有一定的灵活性并且便于操作和调节。此外，工艺所使用的关键设备尤其是动设备以及仪表控制应该尽可能的少，以减少设备和人为故障出现的几率，以最大程度地提高工厂的开工率。选择煤层气的液化工艺除了考虑先进性和成熟性之外，了解工艺技术是否“实用”，对工厂能否在实际运行中发挥预期的效益十分关键。

#### 总结

煤层气是我国常规天然气最现实、最可靠的替代能源，这给煤层气的发展提供了巨大的空间。因地制宜，选择适当的技术开发和利用煤层气，尤其是将煤层气处理后液化生产LNG，发挥其储存比高，运输灵活方便等优势，可以有效地弥补我国常规天然气在地域分布和供给量上的不足，非常适应我国能源生产和消费分布情况，具有广阔的前景。