



推荐阅读:

[综采工作面上隅角瓦斯流动活跃区形成机理研究](#)

[高瓦斯突出煤层综采工作面注水降尘技术应用研究](#)

[超大直径钻孔采空区瓦斯抽采技术研究](#)

[风速对近距离煤层采空区漏风及煤自燃影响研究](#)

[深部高瓦斯矿井大采高工作面立体抽采瓦斯技术](#)

[水力冲孔压裂卸压增透抽采瓦斯技术研究](#)

[巷道火灾时期流场及瓦斯浓度变化规律数值模拟研究](#)

[高突低渗透煤层超高压水力割缝卸压增透研究](#)

[高瓦斯综采工作面定向高位钻孔瓦斯抽采技术研究](#)

[寺河井田煤层气产能分布特征及影响因素分析](#)

[我国煤矿覆岩采动裂隙带卸压瓦斯抽采技术研究进展](#)

[基于高位定向长钻孔的上隅角瓦斯治理研究](#)

[松软突出煤层瓦斯抽采钻孔施工技术及发展趋势](#)

[综采工作面煤层注水防尘优化及效果研究](#)

[我国煤层气钻井技术及装备现状与展望](#)

[高瓦斯矿井高抽巷合理布置及终巷位置确定研究](#)

[原生结构煤与构造煤孔隙结构与瓦斯扩散特性研究](#)

[不同孔间距抽采孔对深孔预裂爆破增透效果影响研究](#)

[顺层瓦斯抽采钻孔封隔一体化封孔工艺研究](#)

[煤层瓦斯赋存特征及其关键地质因素影响研究](#)



移动扫码阅读

张保勇,于洋,吴强,等.基于水合物分离法提纯高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯的相平衡研究[J].煤炭科学技术,2020,48(10):113-118. doi:10.13199/j.cnki.cst.2020.10.013

ZHANG Baoyong, YU Yang, WU Qiang, *et al.* Study on phase equilibrium of separation and purification for gas with high CO<sub>2</sub> concentration based on hydrate method[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(10): 113-118. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2020.10.013

## 基于水合物分离法提纯高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯的相平衡研究

张保勇<sup>1,2</sup>, 于洋<sup>1,2</sup>, 吴强<sup>1,2</sup>, 刘传海<sup>1,2</sup>

(1. 黑龙江科技大学 安全工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

2. 瓦斯等燃气输运管网安全基础研究国家级专业中心实验室, 黑龙江 哈尔滨 150022)

**摘要:**高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡的确定是基于瓦斯水合物分离法的瓦斯抽采利用关键问题。利用可视化瓦斯水合物相平衡装置, 结合恒容温度搜索法和观察法, 首先测定了不同温度、压力下 3 种高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气样的相平衡条件, 在试验基础上提出了高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力关系式, 此外, 对比分析了高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气样与纯 CO<sub>2</sub>、纯 CH<sub>4</sub> 气样水合物相平衡的差异。结果表明: 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物形成条件较温和, 0.44 °C 下相平衡压力最低, 为 1.58 MPa; 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力呈二项式关系; 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡曲线位于纯 CH<sub>4</sub> 和纯 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡曲线之间, 且更为接近纯 CO<sub>2</sub> 相平衡曲线; 较低温度、压力 (0.44~4.94 °C, 1.58~2.80 MPa) 下, 气样中 CO<sub>2</sub> 浓度上升能降低高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡压力, 改善其相平衡条件, 而较高温度、压力 (4.94~7.80 °C, 2.80~4.02 MPa) 下, 气样中 CO<sub>2</sub> 浓度变化对水合物相平衡条件影响较小; 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力关系式得到的压力计算值与实测值之间差值较小, 平均相对误差为 2.33%, 能较准确地预测高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡条件。高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯相平衡测定结果可为瓦斯水合分离技术中温度和压力选取, 基于水合物分离法的 CO<sub>2</sub> 捕集与封存技术提供试验参考和理论基础。

**关键词:**高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯; 相平衡; 瓦斯水合物; 水合物生成/分解试验; 瓦斯利用

中图分类号: TD712

文献标识码: A

文章编号: 0253-2336(2020)10-0113-06

### Study on phase equilibrium of separation and purification for gas with high CO<sub>2</sub> concentration based on hydrate method

ZHANG Baoyong<sup>1,2</sup>, YU Yang<sup>1,2</sup>, WU Qiang<sup>1,2</sup>, LIU Chuanhai<sup>1,2</sup>

(1. Department of Safety Engineering, Heilongjiang University of Science & Technology, Harbin 150022, China;

2. National Central Laboratory of Basic Research of Hydrocarbon Gas Transportation Pipeline Safety, Harbin 150022, China)

**Abstract:** The determination of the phase equilibrium of high-concentration CO<sub>2</sub> gas hydrate is a key issue in the utilization of gas drainage based on gas hydration separation technology. Using the visual gas hydrate phase equilibrium device, combined with the constant volume temperature search method and the observation method, the phase equilibrium conditions of three high-concentration CO<sub>2</sub> gas samples at different temperatures and pressures were first measured, and the high-concentration CO<sub>2</sub> gas was proposed on the basis of the experiment. Then, a mathematical formula was fitted to describe the relation of phase equilibrium temperature and pressure. In addition, the difference in hydrate phase equilibrium between high-concentration CO<sub>2</sub> gas samples and pure CO<sub>2</sub> and pure CH<sub>4</sub> gas samples is compared. The results show that the conditions for the formation of high-concentration CO<sub>2</sub> gas hydrates are relatively mild. Specifically, the phase equilibrium pressure in this test range is the lowest at a temperature of 0.44 °C, which is 1.58 MPa; the phase equilibrium temperature and pressure of high-concentration CO<sub>2</sub> gas hydrates are in a binomial relationship; the phase equilibrium curve of CO<sub>2</sub> gas hydrate lies between

收稿日期: 2020-04-18; 责任编辑: 王晓珍

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51774123, 51974112); 黑龙江省省属本科高校基本科研业务费资助项目 (2019-KYYWF-0737)

作者简介: 张保勇 (1982—), 男, 安徽霍邱人, 教授, 博士生导师, 博士。Tel: 0451-88036711, E-mail: zhangbaoyong2017@outlook.com

the phase equilibrium curve of pure CH<sub>4</sub> and pure CO<sub>2</sub> hydrate, and is closer to the phase equilibrium curve of pure CO<sub>2</sub>; at lower temperature and pressure (0.44~4.94 °C, 1.58~2.80 MPa), the gas increasing CO<sub>2</sub> concentration in the sample can reduce the phase equilibrium pressure of high-concentration CO<sub>2</sub> gas hydrate and improve its phase equilibrium conditions. At higher temperature and pressure (4.94~7.80 °C, 2.80~4.02 MPa), the change of CO<sub>2</sub> concentration in the gas sample has an effect on hydration. The phase equilibrium conditions have little effect; the difference between the calculated value of the pressure obtained from the relationship between the phase equilibrium temperature and pressure of high-concentration CO<sub>2</sub> gas hydrate and the actual measured value is small, and the average relative error is 2.33%, which can accurately predict high concentrations CO<sub>2</sub> gas hydrate phase equilibrium conditions. Phase equilibrium measurement results of coal mine gas with high CO<sub>2</sub> concentration provide experimental reference and theoretical basis for the selection of temperature and pressure in the gas separation and CO<sub>2</sub> capture and sequestration technology based on the hydrate method.

**Keywords:** high-concentration CO<sub>2</sub> gas; phase equilibrium; coal mine gas hydrate; hydrate formation/dissociation test; coal mine gas utilization

## 0 引言

我国突出危险煤层赋存瓦斯多以 CH<sub>4</sub> 为主要组分,但仍有不少煤层瓦斯以 CO<sub>2</sub> 为主,如甘肃窑街煤田、吉林营城煤田、和龙煤田等<sup>[1-2]</sup>。瓦斯抽采能有效降低煤层赋存瓦斯的压力和含量,是防治煤与瓦斯突出的主要措施<sup>[3]</sup>。由于高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯组分的多元复杂性以及高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯分离利用技术的匮乏,CO<sub>2</sub> 突出煤层抽采瓦斯均直接排入大气中,CO<sub>2</sub> 不仅是一种温室效应气体,同时也是一种重要化工原料。大量高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯的直排不仅浪费资源、破坏气候,而且造成清洁发展机制(CDM)碳减排指标损失,从而抑制煤矿瓦斯抽采的主动性和积极性,增大瓦斯事故发生的可能性<sup>[4]</sup>。瓦斯水合物分离法基于瓦斯主要组分 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 形成水合物的相平衡差异,通过在相同温度下控制压力令相平衡压力较低的 CO<sub>2</sub> 率先形成水合物,发生气态至液态的相态变化,实现高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯中 CO<sub>2</sub> 的分离提纯<sup>[5-7]</sup>。高纯度 CO<sub>2</sub> 可直接应用于电子工业,医学研究及临床诊断等领域。

高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡的确定是瓦斯水合分离技术应用的关键问题,也是瓦斯水合分离过程温度、压力选取的依据和理论基础。目前,高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡研究较少,一些学者研究了不同添加剂(如氧化石墨烯<sup>[8]</sup>、乙二醇<sup>[9]</sup>、TBAC<sup>[10]</sup>、CP<sup>[11]</sup>、TBANO<sub>3</sub> 等<sup>[12-15]</sup>)对纯 CO<sub>2</sub>、纯 CH<sub>4</sub> 气样相平衡的影响。此外,另一些学者研究了不同温度、压力、添加剂下多组分混合气(如高浓度 CH<sub>4</sub> 瓦斯<sup>[16]</sup>、CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 等<sup>[19-21]</sup>)的水合物相平衡条件。以上研究表明,添加剂和气体组分是影响水合物相平衡的重要因素。高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯以 CO<sub>2</sub> 为主要组分,其气体组成、各组分间比例与上述研究气样均具有一定差异。基于煤层赋存高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯组分及各组分间比例,开展水合物相平

衡条件研究较少,制约了瓦斯水合分离技术在煤矿高浓度 CO<sub>2</sub> 抽采瓦斯的开发与利用方面的应用。

因此,笔者依据窑街煤田煤层赋存高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯的组分及比例<sup>[22]</sup>,开展不同温度、压力下3种高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气样的水合物生成/分解试验,结合恒容温度搜索法和观察法,测定高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡条件,分析 CO<sub>2</sub> 浓度对水合物相平衡条件影响,建立高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力关系式,比较高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯与纯 CO<sub>2</sub>、纯 CH<sub>4</sub> 水合物相平衡条件差异,分析高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯中主要组分对其相平衡影响,以期高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合分离技术中温度和压力选取,基于水合物分离法的 CO<sub>2</sub> 捕集与封存技术提供试验参考和理论基础。

## 1 试验

### 1.1 试验装置及材料

可视化瓦斯水合物相平衡测定装置主要由可视化反应釜、温度控制系统、增压系统、气相色谱仪以及数据与图像采集系统构成,如图1所示。可视化反应釜极限承压15 MPa,温度控制范围-10~50 °C。压力传感器精度±0.01 MPa,温度传感器精度±0.01 °C。数据与图像采集系统可实时采集瓦斯水合生成分解过程温度、压力以及水合物宏观形态。试验用水为自制蒸馏水,体积为60 mL。试验气样 G1 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的体积分数分别为80%、6%、14%)、G2 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的体积分数分别为75%、11%、14%)、G3 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的体积分数分别为70%、16%、14%)。

### 1.2 试验方案

水合物形成是气体小分子与水的络合反应,首先在水中形成笼形结构,之后气体小分子进入笼形结构内,形成亚稳态团簇,亚稳态团簇凝结成晶核,最后当晶核尺寸达到水合物生成临界值时晶体开始生长,生长成稳定的水合物晶体<sup>[23]</sup>。

试验采用恒容温度搜索法结合观察法来测定水合物相平衡条件,其原理是通过调整温度使水合物

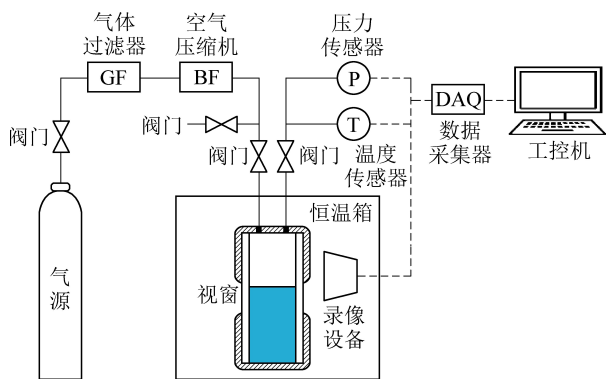


图 1 可视化瓦斯水合物相平衡测定装置

Fig.1 Visualized apparatus for the measurement of coal mine gas hydrate phase equilibrium

发生往复的生成/分解,进而确定水合物的临界相平衡条件。对于不确定的体系,水合物相平衡参数受气样组成、溶液成分等影响,但在确定的体系内,相平衡压力主要与温度有关,即一个确定的温度对应一个相平衡压力,而受时间、测定过程影响较小。对于一个气样,进行了 5 种温度下相平衡测定,其目的是为了获取多个相平衡点,并以此拟合相平衡方程,绘制相平衡曲线,预测此温度范围内某一相平衡温度对应的相平衡压力。

参照煤矿高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气主要成分比例<sup>[22]</sup>,配制试验用瓦斯气样 G1、G2、G3,测定不同温度、压力下 3 种气体组分瓦斯水合物相平衡条件,具体试验方案见表 1。表 1 中 G1、G2、G2 分别对应体系 I、II、III,G1 的第 1 个试验编号为 I-1,其他的序号以此类推。

表 1 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡试验条件及测定结果Table 1 Conditions and results of hydrate phase equilibrium measurement for coal mine gas with high CO<sub>2</sub> concentration

试验序号	气样	试验条件		相平衡条件	
		温度/℃	压力/MPa	温度/℃	压力/MPa
I-1		0.92~8.84	1.72~3.31	1.47	1.72
I-2		1.31~5.40	2.04~2.99	2.80	2.04
I-3	G1	1.71~8.07	2.58~3.49	4.94	2.80
I-4		2.16~9.45	2.53~3.07	5.32	2.95
I-5		1.85~22.70	3.33~5.40	7.80	4.02
II-1		0.44~16.33	1.52~3.21	0.44	1.58
II-2		2.45~10.09	1.96~3.34	2.45	1.96
II-3	G2	2.47~9.62	2.45~3.48	3.45	2.45
II-4		1.71~17.70	2.84~4.01	5.50	3.00
II-5		7.44~18.17	3.92~5.07	7.44	3.92
III-1		0.92~10.28	1.66~3.46	0.92	1.73
III-2		1.42~9.12	2.02~3.02	2.56	2.08
III-3	G3	0.64~8.62	2.44~4.00	3.81	2.57
III-4		1.05~23.25	2.58~4.46	4.52	2.58
III-5		2.84~21.32	3.33~5.39	6.29	3.33

## 2 结果与讨论

### 2.1 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡测定

由于 15 组试验中相平衡测定过程基本一致,因此仅以体系 I-2 为例进行介绍。图 2、图 3 分别给出了体系 I-2 水合物相平衡测定过程的温度、压力和宏观现象。

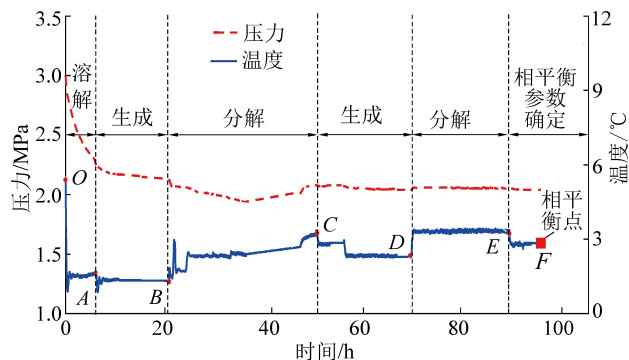


图 2 体系 I-2 中瓦斯水合物相平衡测定过程温度、压力曲线

Fig.2 Variations of pressure and temperature with time during phase equilibrium measurement in system I-2

图 2 中 F 点是相平衡点,此点温度、压力为此气样的相平衡温度、压力。其他的点,如 O、A、B 等,均为相平衡测定过程中的温度变化点,目的主要是标识出温度升高与降低,区分水合物生成与分解阶段。试验中温度变化是为了引发水合物状态变化(生成/分解),确定此温度下的相平衡压力,具体如下:

1) 气体溶解阶段 (OA 段): 试验初始温度为 5.40 ℃,初始压力为 2.99 MPa。降低水浴温度至 1.0 ℃,等待 6 h 后水合物未生成,此阶段气体溶解于水中导致压力下降。

2) 水合物生成阶段 (AB 段): 继续降温至 0.5 ℃时,水合物开始生成,当压力保持稳定一段时间后,水合物生成结束,釜内生成大量冰晶状水合物,如图 3a 所示,此时反应釜内压力、温度分别为 2.13 MPa、1.29 ℃。

3) 水合物分解阶段 (BC 段): 升高水浴温度至 1.5 ℃,水合物随温度上升开始分解,如图 3b 所示。此阶段压力呈先降低后增大趋势,可能是受水合物分解过程 2 次生成影响<sup>[7]</sup>。水浴温度维持在 1.5 ℃一段时间后,水合物仍未完全分解,继续升高水浴温度至 3 ℃,温度稳定一段时间后,釜内水合物完全分解,此时釜内压力为 2.08 MPa,温度为 3.25 ℃。

4) 水合物第 2 次生成阶段 (CD 段): 降低水浴温度至 2.5 ℃,一段时间内未见水合物生成,继续降低水浴温度至 2 ℃,釜内上部有片状水合物生成,如



图 3c 所示。

5) 水合物第 2 次分解阶段 (DE 段): 升高水浴温度至 3 °C, 釜内片状水合物几乎完全分解, 仅有少量棉絮状水合物, 如图 3d 所示, 此刻釜内温度 3.23 °C, 压力 2.05 MPa。

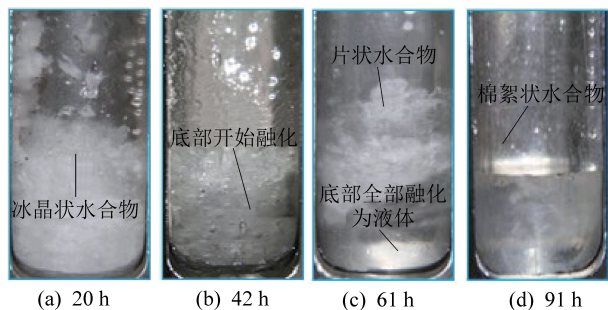


图 3 体系 I-2 中瓦斯水合物相平衡测定过程典型照片

Fig. 3 Typical photos during phase equilibrium measurement in system I-2

6) 相平衡参数确定阶段 (EF 段): 此阶段为水合物往复生成、分解阶段, 微调温度, 往复水合物分解生成过程 1 次, 并持续此温度 3 h 无变化, 则在 2.8 °C 时此气样水合物相平衡压力测定值为 2.04 MPa。此时, 可以确定 F 点为相平衡点。值得注意的是水合物在温度较低、压力较高的 A 点未生成, 而生成于温度较高、压力较低的 F 点。这可能是受记忆效应影响, 即水合物分解后的水的诱导期较短, 水合物更容易形成<sup>[23]</sup>。

综上所述, 利用恒容温度搜索法结合观察法, 开展了水合物生成/分解试验, 获取了不同温度、压力下 3 种高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气样水合物相平衡条件, 试验温度、压力条件及相平衡测定结果见表 1。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 浓度对高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡参数影响

3 种高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯气样的相平衡测定结果及其拟合曲线如图 4 所示。

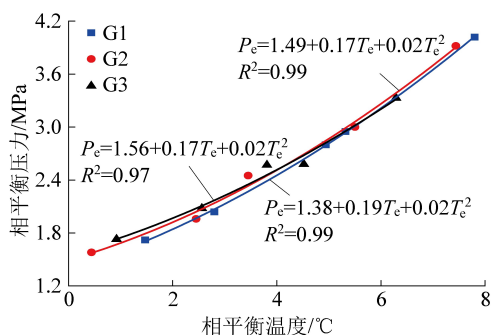


图 4 CO<sub>2</sub> 浓度对高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡影响

Fig. 4 Influence of CO<sub>2</sub> concentration on hydrate phase equilibrium in coal mine gas with high CO<sub>2</sub> concentration

由图 4 可知, 在较低温度、压力范围 (0.44~4.94 °C, 1.58~2.80 MPa) 内, 相同温度下高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡压力随 CO<sub>2</sub> 浓度升高而降低, 说明气样中 CO<sub>2</sub> 浓度升高能改善高浓度 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡条件, 而在较高温度、压力范围 (4.94~7.80 °C, 2.80~4.02 MPa) 内, CO<sub>2</sub> 浓度对高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡参数影响较小。这是因为 CO<sub>2</sub> 生成水合物的相平衡条件较 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 温和<sup>[23-24]</sup>, 当气样中 CO<sub>2</sub> 浓度上升时高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯生成水合物的相平衡条件变得温和。较高的压力有利于水合物生成, 同时较高的压力可能会削弱 CO<sub>2</sub> 浓度变化对水合物相平衡的影响。

对表 1 中相平衡测定结果进行整理分析得出, 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力的关系可采用二项式表述, 随着温度的增大, 相平衡压力呈二项式函数关系增大, 由此, 可拟合得到高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度  $T_e$  与压力  $P_e$  关系式的表达式为

$$P_e = 1.50 + 0.16 T_e + 0.02 T_e^2, R^2 = 0.99$$

将试验测定的相平衡温度代入式中, 比较计算得到相对应的相平衡压力与试验测定的相平衡压力, 见表 2。表 2 中误差值为实测相平衡压力与预测相平衡压力的差值, 相对误差为误差值与实测相平衡压力的比值。拟合表达式的最大相对误差为 5.53%, 平均相对误差为 2.33%,  $R^2$  为 0.99, 说明二项式表达式与试验相平衡数据拟合度较高, 能较好地表达高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力的关系。在高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物分离试验前, 可利用上述获得的高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度  $T_e$  与压力  $P_e$  关系式来预测指定温度或压力下的相平衡条件, 并据此调整试验温度、压力条件, 以达到确保水合物生成和精确控制生成驱动力的目的。

为分析高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯中各组分对其相平衡影响, 图 5 绘制了纯 CH<sub>4</sub><sup>[24]</sup>、纯 CO<sub>2</sub><sup>[25]</sup> 和高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡曲线。需要说明的是, 3 种组分中纯 N<sub>2</sub> 生成水合物条件最为苛刻, 因此并未在图 5 中给出。由图 5 可知, 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡曲线位于纯 CH<sub>4</sub>、纯 CO<sub>2</sub> 相平衡曲线之间, 且更为接近纯 CO<sub>2</sub> 相平衡曲线。文献 [17, 24] 也发现了类似的现象, 即混合气 (CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>) 水合物相平衡曲线处于纯 CH<sub>4</sub>、纯 CO<sub>2</sub> 相平衡曲线之间。分析认为, CO<sub>2</sub> 生成水合物相平衡条件较温和, 而 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 生成水合物相平衡条件则相对较苛刻。相比于纯 CH<sub>4</sub>, 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯中 CO<sub>2</sub> 浓度的升高改善了水合物相平衡条件。而相比于纯 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和

N<sub>2</sub> 的添加使得高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡条件变得苛刻。此外,高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯中 CO<sub>2</sub> 浓度较高,3 种气样中 CO<sub>2</sub> 体积分数分别为 80%、75%、70%。因

此出现了高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡曲线位于纯 CH<sub>4</sub>、纯 CO<sub>2</sub> 相平衡曲线之间,且更接近纯 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡曲线<sup>[16,23]</sup>。

表 2 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡拟合结果及误差

Table 2 Fitting results and deviation of phase equilibrium for coal mine gas hydrate with high CO<sub>2</sub> concentration

试验序号	相平衡条件		预测相平衡压力/MPa	误差/MPa	相对误差/%
	温度/°C	压力/MPa			
I-1	1.47	1.72	1.79	0.07	4.01
I-2	2.80	2.04	2.12	0.08	4.13
I-3	4.94	2.80	2.82	0.02	0.63
I-4	5.32	2.95	2.96	0.01	0.36
I-5	7.80	4.02	4.04	0.02	0.51
II-1	0.44	1.58	1.58	0.00	0.02
II-2	2.45	1.96	2.03	0.07	3.52
II-3	3.45	2.45	2.31	0.14	5.52
II-4	5.50	3.00	3.03	0.03	1.01
II-5	7.44	3.92	3.87	0.05	1.33
III-1	0.92	1.73	1.67	0.06	3.36
III-2	2.56	2.08	2.06	0.02	1.04
III-3	3.81	2.57	2.43	0.14	5.53
III-4	4.52	2.58	2.67	0.09	3.36
III-5	6.29	3.33	3.35	0.02	0.68

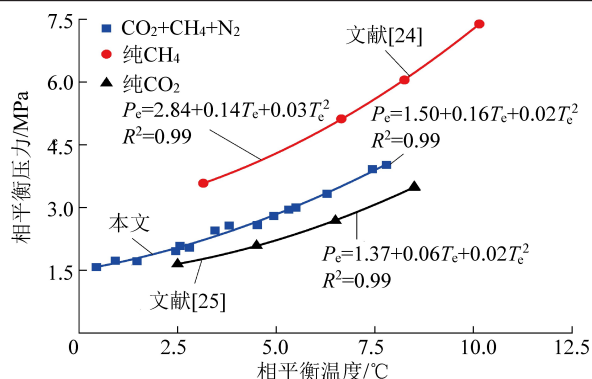


图 5 纯 CH<sub>4</sub>、纯 CO<sub>2</sub> 和高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡点及拟合曲线<sup>[24-25]</sup>

Fig. 5 Phase equilibrium measurement results and fitting curves of pure CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and coal mine gas with high CO<sub>2</sub> concentration<sup>[24-25]</sup>

### 3 结 论

1) 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物形成条件较温和, 0.44 °C 下相平衡压力最低, 为 1.58 MPa。高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力之间呈二项式关系。较低温度、压力范围内, CO<sub>2</sub> 浓度上升能改善高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡条件。较高温度、压力范围内, CO<sub>2</sub> 浓度对高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡影响较小。

2) 基于相平衡试验测定结果, 建立了高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力关系式, 关系式计算值与试验数据差值较小, 能较好地表示高浓度

CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡温度与压力之间关系, 可为高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合分离技术中温度、压力选取以及驱动力精确控制提供试验参考和理论基础。

3) 高浓度 CO<sub>2</sub> 瓦斯水合物相平衡曲线位于纯 CH<sub>4</sub> 和纯 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡曲线之间, 且更为接近纯 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡曲线。

致谢: 本研究得到了 2018 年中央财政支持地方高校改革发展专项资金(煤矿瓦斯固化高效利用)的资助, 在此表示衷心感谢!

### 参考文献 (References):

- [1] 简星, 关平, 张巍. 煤中 CO<sub>2</sub> 的吸附和扩散: 试验与建模 [J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(4): 492-504.  
JIAN Xing, GUAN Ping, ZHANG Wei. Carbon dioxide sorption and diffusion in coals: experimental investigation and modeling [J]. Scientia Sinica (Terrae), 2012, 42(4): 492-504.
- [2] 王连捷, 孙东生, 张利容, 等. 地应力测量在岩石与 CO<sub>2</sub> 突出灾害研究中的应用 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 28-32.  
WANG Lianjie, SUN Dongsheng, ZHANG Lirong, et al. Application of in-situ stress measurement on bursts disasters of rock and CO<sub>2</sub> in coal mine [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(1): 28-32.
- [3] 林柏泉, 宋浩然, 杨威, 等. 基于媒体各向异性的煤层瓦斯有效抽采区域研究 [J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(6): 139-145.  
LIN Baiquan, SONG Haoran, YANG Wei, et al. Study on effective gas drainage area based on anisotropic coal seam [J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(6): 139-145.
- [4] 王刚, 杨曙光, 张寿平, 等. 新疆煤矿区瓦斯抽采利用技术现状及展望 [J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(3): 154-161.  
WANG Gang, YANG Shuguang, ZHANG Shouping, et al. Status

- and prospect of coal mine gas drainage and utilization technology in Xinjiang Coal Mining Area [J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(3): 154-161.
- [5] 张保勇,刘传海,刘昌岭,等.基于拉曼光谱技术的瓦斯水合分离产物结构特征[J].*煤炭学报*, 2017, 42(S2): 385-390.  
ZHANG Baoyong, LIU Chuanhai, LIU Changling, *et al.* Structure characteristics of coal mine gas hydrate based on Raman spectroscopic observations [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(S2): 385-390.
- [6] ZHANG B Y, WU Q. Thermodynamic promotion of tetrahydrofuran on methane separation from low-concentration coal mine methane based on hydrate [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2530-2535.
- [7] WU Q, YU Y, ZHANG B Y, *et al.* Effect of temperature on safety and stability of gas hydrate during coal mine gas storage and transportation [J]. *Safety Science*, 2019, 118: 264-272.
- [8] 代文杰,王树立,饶永超,等.氧化石墨烯作为新型促进剂加速CO<sub>2</sub>水合物生成试验[J].*天然气工业*, 2016, 36(11): 83-88.  
DAI Wenjie, WANG Shuli, RAO Yongchao, *et al.* Experiment on a new accelerant-graphene oxide for accelerating the formation of CO<sub>2</sub> hydrate [J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(11): 83-88.
- [9] CORDEIRO J C Jr, MARCELINO NETO M A, MORALES R E M, *et al.* Phase equilibrium of carbon dioxide hydrates inhibited with MEG and NaCl above the upper quadruple point [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(1): 280-286.
- [10] MOMENI K, JOMEKIAN A, BAZOOYAR B. Semi-clathrate hydrate phase equilibria of carbon dioxide in presence of tetra-n-butyl-ammonium chloride (TBAC): experimental measurements and thermodynamic modeling [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 508: 112445.
- [11] BABAKHANI S M, HO-VAN S, BOUILLLOT B, *et al.* Phase equilibrium measurements and modelling of mixed cyclopentane and carbon dioxide hydrates in presence of salts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 214: 115442.
- [12] PAHLAVANZADEH H, MOHAMMADI S, MOHAMMADI A H. Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate dissociation conditions for (CO<sub>2</sub>+TBAC+cyclopentane+water) system [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 144: 105979.
- [13] PAHLAVANZADEH H, HASSAN H, POURRANJBAR M. Hydrate dissociation conditions of CH<sub>4</sub> in the presence of TBANO<sub>3</sub> and cyclopentane promoter mixture: thermodynamic modeling and experimental measurement [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(4): 1927-1935.
- [14] LI S, LI Y, WANG J, *et al.* Prediction of gas hydrate formation conditions in the presence of electrolytes using N-NRTL-NRF activity coefficient model [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 6269-6278.
- [15] GHIASI M M, MOHAMMADI A H, ZENDEHBOUDI S. Clathrate hydrate based approach for concentration of sugar aqueous solution, orange juice, and tomato juice: Phase equilibrium modeling using a thermodynamic framework [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 512: 112460.
- [16] 吴强,王世海,张保勇,等.瓦斯水合物相平衡测定及分解热计算[J].*中国矿业大学学报*, 2017, 46(4): 748-754.  
WU Qiang, WANG Shihai, ZHANG Baoyong, *et al.* Measurement of phase equilibrium and calculation of dissociation heat of mine gas hydrate [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(4): 748-754.
- [17] ZANG X, LIANG D. Phase equilibrium data for the hydrates of synthesized ternary CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> biogas mixtures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(1): 197-201.
- [18] BANAFI A, MOHAMMADI-BAGHMOLAEI M, HAJIZADEH A, *et al.* Thermodynamic modeling study on phase equilibrium of gas hydrate systems for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2019, 48(11): 1461-1487.
- [19] FAN S, YOU S, WANG Y, *et al.* Hydrate phase equilibrium of CH<sub>4</sub>-rich binary and ternary gas mixtures in the presence of tetra-n-butyl ammonium bromide [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(12): 5929-5934.
- [20] MU L, CUI Q. Experimental study on the dissociation equilibrium of (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) hydrates in the mixed sediments [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(12): 5806-5813.
- [21] SÁNCHEZ-MORA M F, GALICIA-LUNA L A, PIMENTEL-RODAS A, *et al.* Experimental determination of hydrates dissociation conditions in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>+Ethanol/1-Propanol/TBAB/TBAF+water systems [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(2): 763-770.
- [22] 李伟,程远平,杨云峰,等.窑街煤田CO<sub>2</sub>成因及成藏模式研究[J].*中国矿业大学学报*, 2011, 40(2): 190-195.  
LI Wei, CHENG Yuanping, YANG Yunfeng, *et al.* Research on the genesis and accumulation of carbon dioxide in the Yaojie coalfield [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2011, 40(2): 190-195.
- [23] 陈光进,孙长宇,马庆兰.气体水合物科学与技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [24] FAN S, LI Q, NIE J, *et al.* Semiclathrate hydrate phase equilibrium for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures in the presence of tetrabutylammonium halide (Bromide, Chloride, or Fluoride) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(11): 3137-3141.
- [25] FERRARI P F, GUEMBAROSKI A Z, MARCELINO NETO M A, *et al.* Experimental measurements and modelling of carbon dioxide hydrate phase equilibrium with and without ethanol [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 413: 176-183.