

低浓度煤层气深冷液化工艺研究

陈金华^{1,2}, 肖露^{1,2}, 冷狐磊^{1,2}

(1. 瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室, 重庆 400037; 2. 中国煤炭科工集团重庆研究院有限公司 瓦斯研究分院, 重庆 400037)

摘要: 为了验证低浓度煤层气浓缩制取液化天然气(LNG)技术的可行性, 研发了低浓度煤层气深冷液化制取LNG中试装置, 围绕该装置在运行过程中的安全和能耗问题, 开展了液化工艺参数试验研究, 为液化装置的放大设计及安全运行操作提供依据。装置运行及相关爆炸试验情况表明: 低浓度煤层气深冷液化制取LNG在技术上是可行的; CH₄的回收率受气源条件的波动影响较敏感, 而产品纯度受这种波动影响不大; 精馏塔温度对CH₄的回收率和产品纯度影响较大, 操作中应根据原料气CH₄含量的变化、原料气流量的变化及冷量是否充足等因素进行调整。该技术推广后, 可有效解决CH₄体积分数大于25%的低浓度煤层气利用问题, 在一定程度上可缓解我国天然气供应不足的现状。

关键词: 低浓度煤层气; 深冷液化; 原料气浓度; CH₄回收率

中图分类号: TD712; TE645 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2016)06-0134-06

Study on cryogenic liquefaction technique of low concentration coalbed methane

Chen Jinhua^{1,2}, Xiao Lu^{1,2}, Linghu Lei^{1,2}

(1. National Key Lab of Gas Disaster Monitoring and Emergency Technology, Chongqing 400037, China; 2. Gas Research Branch, Chongqing Research Institute Company Limited, China Coal Technology and Engineering Group, Chongqing 400037, China)

Abstract: In order to verify the liquefaction natural gas(LNG) technology feasibility with low concentration coalbed methane concentration, a LNG pilot device with a preparation of the low concentration coalbed methane cryogenic liquefaction was established. Around the safety and energy consumption problems of the device in the operation process, a experiment study on the liquefaction technique parameters was conducted to provide references to the enlarged design and safety operation of the liquefaction device. The device operation and the related explosion experiment condition showed that LNG made from the cryogenic liquefaction of the low concentration coalbed methane was feasible in technology. The recovery rate of the methane would be surged and sensitive by the gas source condition and the product purity would not be highly surged. The temperature of the distillation tower would have high influences to the methane recovery rate and the product purity and in the operation according to the raw gas methane content variation, raw gas flow variation and cold quantity sufficient or not and other factors, adjustments should be conducted. After the technology promoted, the utilization problems of the low concentration coalbed methane when the methane volume fraction higher than 25% could be effectively solved. Thus, on certain degree, the insufficient natural gas supply status in China could be released.

Key words: low concentration coalbed methane; cryogenic liquefaction; raw gas concentration; recovery rate of CH₄

0 引言

煤层气(煤矿瓦斯)是主要存在于煤层中的伴生气体,其主要成分是CH₄。我国煤层气地质资源

量约36.8万亿m³,居世界第3位,是重要的非常规天然气资源。煤层气的温室效应是CO₂的20~24倍,排放会对气候产生重要影响^[1-2]。在当前能源结构调整加快、安全要求越来越高、资源节约力度加

收稿日期: 2016-03-12; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.06.022

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2011ZX05041-004-02); 国家自然科学基金资助项目(51304237)

作者简介: 陈金华(1979—),男,湖北荆门人,副研究员,博士。Tel: 13883693206, E-mail: cqchenjinhua@163.com

引用格式: 陈金华,肖露,冷狐磊.低浓度煤层气深冷液化工艺研究[J].煤炭科学技术,2016,44(6):134-139,181.

Chen Jinhua, Xiao Lu, Linghu Lei. Study on cryogenic liquefaction technique of low concentration coalbed methane[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(6): 134-139, 181.

大、环境保护约束增强的发展环境下,实现煤层气高效开发和利用,对于实现安全、资源、环保、经济等多重效益具有重要意义。

煤层气利用面临煤层气浓度低、浓度波动大、利用率低等现实难题。国内外科研机构、企业针对煤层气利用,开展了大量研究工作。目前煤层气利用方向主要有: 变压吸附、乏风氧化供热、发电、液化及其他新型利用方式。曲思建^[3]研发低浓度煤层气变压吸附除氧浓缩成套技术,可实现一次压缩多级浓缩; Ren J 等^[4]采用固定床反应器研究脱氧过程,发现较高的温度和较低气体流速会降低产品 O_2 浓度,但会增加 CH_4 的损失。文献[5]成功研制了煤层气积分数低于 1% 的乏风瓦斯氧化技术,设计了五床式乏风瓦斯蓄热氧化装置,将 CH_4 氧化率提高至 98% 以上。低浓度瓦斯氧化发电技术则是利用 CH_4 在氧化装置内氧化释放热量,产生蒸汽推动蒸汽轮机发电^[6]。

近几年由于能源安全和可持续发展等,全球液化天然气(LNG)的需求迅速增加,这也促进煤层气液化工艺受到关注。围绕该技术,需要研究解决 LNG 生产过程的内在安全问题,以及储存、运输过程中潜在的风险等^[7]。Li Q Y 等^[8]结合 hysys 模拟和爆炸极限理论分析含氧煤层气液化精馏流程的安全性,表明整个过程的操作安全性可以得到保证。Castillo L 等对预冷系统进行分析,建立热力学模型,以选择适合的制冷剂,同时对 2 种气候条件(温暖、寒冷)下不同的预冷循环技术进行评价^[9-10]。

笔者所在的团队承担了国家科技重大专项,研发了 4 800 Nm^3/d 低浓度煤层气深冷液化中试装置^[11-12],形成了安全可靠的 CH_4 、 O_2 和 N_2 液化与分离成套技术与装备,成功实现了低浓度含氧煤层气直接液化制取 LNG 产品。笔者依托该装置,通过液化工艺参数试验研究,解决了装置在运行过程中的安全和能耗问题,为液化装置的放大设计及安全运行操作提供了依据。

1 液化装置流程

液化装置主要针对煤矿区抽采的含体积分数为 25% 以上的 CH_4 的低浓度含氧煤层气,将其中的 CH_4 提纯并液化,形成 LNG 产品。该技术流程如图 1 所示。原料煤层气从气柜出来,经过主动抑爆装置阻火并脱除较大固体尘埃后,进行主流程部分进行处理。主流程部分主要包括原料气压缩、净化、液化

与分离 3 个工序。净化由脱碳和脱水 2 个部分组成,分别在吸收塔和吸附净化塔中进行;液化与分离工序在液化冷箱中进行,为本装置的核心工序,所需冷量由外部混合冷剂制冷系统提供。

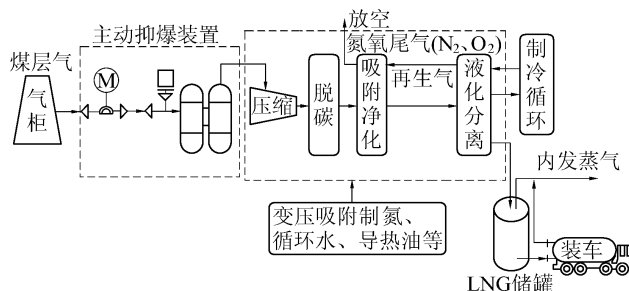


图 1 低浓度煤层气深冷液化装置工艺流程

Fig 1 Liquefaction cryogenic process flow diagram for low concentration CBM

经过对原料气进行全组分分析可知,该矿区抽采的原料煤层气中, CO_2 含量约 0.5%, 基本不含硫, 因此比较适合净化预处理工艺如下: 采用一乙醇胺(MEA)溶液湿法吸收工艺,脱除原料气中的酸性气体,采用分子筛吸附法深度脱除煤层气中的水及残余的酸性气体,净化系统流程如图 2 所示。

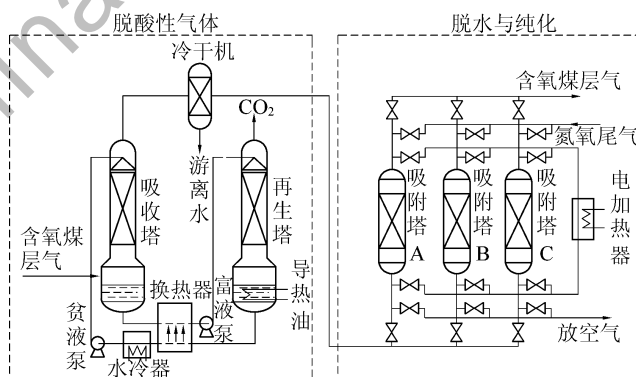


图 2 液化装置净化系统流程

Fig. 2 Flow diagram of the purification system of liquefaction device

脱酸装置主要包括吸收塔、再生塔、冷干机、换热器、水冷器、富液泵、贫液泵。压缩后的含氧煤层气由吸收塔底部进入并向上流动,再生后的脱酸贫液从顶部进入吸收塔,经液体分布器分配均匀后向下流动,与逆向流动的煤层气充分接触,酸性气体充分溶于液体中,从而达到脱酸的目的。从吸收塔底流出的富含酸性气体的富液经换热器加热后,被富液泵抽至再生塔顶部,向下流动的过程中,吸收逆向流动的富酸性气体的热量,温度升高,其中的酸性气体因溶解度变小而游离,因此再生塔越往下,酸性气

体因被“赶跑”而含量越低。压力越低再生效果越好。游离出的 CO_2 等酸性气体即时放出再生塔,由顶部引进放空系统。整个再生装置应尽可能保持恒温,所需热量由导热油加热装置提供。在吸收塔底部形成温度较高的脱酸贫液,经换热器回收热量,并在水冷器中冷却至约 35°C 后,由贫液泵抽至吸收塔顶部,完成一次循环。含氧煤层气经过吸收塔脱除酸性气体后,温度达 80°C 以上(胺溶液吸收酸气为放热反应),水为饱和状态,为了装置安全,并减小后续精脱水工序的负荷,增加冷干机,降低原料气温度,同时分离出降温后冷凝出的水。

脱水与纯化装置主要包括 3 个吸附塔、电加热器、电磁阀组。3 个吸附塔内装有分子筛,按变温变压吸附(PTSA)工艺,1 个塔吸附,另 2 个塔再生。再生气体为后续液化冷箱系统分离出的干燥氮氧尾气,脱附分子筛中的水主要由加热后的氮氧尾气反吹完成,热量由电加热器提供。电磁阀组由 18 个程控阀组成,其开关状况由集散控制系统(DCS)按预先设定的程序进行控制,使 3 个塔交替完成吸附、卸压、热吹、冷吹、均压等工作。吹扫结束后的氮氧尾气进入放空系统排空。经过现场试验测试,该净化部分操作方便、运行平稳、能深度脱除原料气中的酸性气体与水,可达到极低的酸气含量与水露点,保障后续液化部分顺利运行。

原料气经过净化处理后进入液化与分离系统(即液化冷箱)如图 3 所示,依次通过换热器 I、换热器 II 和换热器 III 冷却,形成气液两相混合物,出换热器节流后进入精馏塔;精馏塔塔底得到液化天然气,过冷后送入 LNG 储罐储存;塔顶得到 N_2 和 O_2 混合气并含有少量 CH_4 ,在塔顶冷凝器冷却后进入气液分离器,液相作为回流液返回精馏塔,气相为氮氧尾气,冷却 LNG 产品使其过冷后,依次通过换热器 III、换热器 II、换热器 I 复热,回收冷量后出冷箱,作为脱水与纯化装置的再生气体。

混合制冷剂经制冷剂压缩机压缩并冷却后,进入一次气液分离器进行气液分离,气相进入换热器 I 冷却后,进入二次气液分离器再次气液分离。二次气液分离器的气相进入换热器 II 冷却后进入精馏塔底再沸器,加热塔底液体后自身被冷却,然后进入换热器 III 进一步降温,节流后形成制冷能力,温度约 -181°C ,为精馏塔提供冷量,冷却精馏塔顶冷凝器中的氮氧尾气,使其中的痕量 CH_4 组分“被置换出来”。最后,依次经过换热器 III、换热器 II、换热器

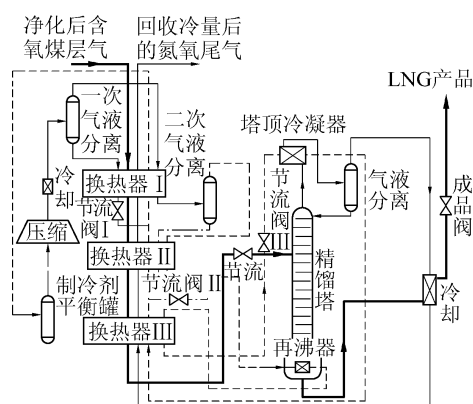


图 3 液化与分离系统(冷箱)流程

Fig 3 Flow diagram of liquefaction and separation system (Reefer)

I 复热,并回流至压缩机入口,压缩后循环。一次气液分离器的液相进入换热器 I 冷却并节流,形成制冷能力,通过换热器 I 返流,为冷箱的高温段提供冷量。二次气液分离器的液相进入换热器 II 冷却并节流降压,通过换热器 II、换热器 I 返流,为冷箱的中温段提供冷量。

2 试验情况

根据低浓度煤层气深冷液化工业化装置放大设计的需要,依托上述深冷液化中试平台,进行了低浓度煤层气深冷液化工艺参数试验。通过试验,获得了低浓度煤层气深冷液化工艺的先进性和合理性、工艺系统的安全性,取得了许多相关技术参数,主要试验结果如下。

2.1 液化装置对原料气气源的适应性分析

煤矿井下抽采的低浓度瓦斯,受地质条件和抽采泵站的影响,原料气中 CH_4 的浓度会产生比较大的变动,即作为本液化装置的气源条件会经常发生变化。如果原料气中 CH_4 的含量变大,事实上可以提高 LNG 产品产量,增加整套液化装置的经济性。但是,化工装置一般都是定值设计,在装置运行的过程中,上述气源条件会经常偏离装置的设计参数,严重影响液化装置的正常操作。在本次试验中,原料气 CH_4 含量在 $20\% \sim 60\%$ 变化,将 LNG 储罐中的 BOG 气体(高纯 CH_4)或 N_2 引入原料气进气前的平衡罐中,调配原料气浓度,原料气流量 $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 保持不变,制冷系统冷量及温度区间不变,通过试验研究液化装置对气源浓度波动的适应性。

原料气中 CH_4 含量对液化装置的影响如图 4 所示,结果表明随原料气中 CH_4 含量的增加, CH_4 回收

率下降,如果 CH_4 浓度较高,应给予系统更多冷量,以保证 CH_4 的回收率,尽可能提高 LNG 产量,但此时精馏塔的平均温度可以稍微提高,因此应增加混合冷剂中重组分的含量,适当提高整个流体的比热容;原料气 CH_4 含量对产品的纯度影响不大,主要原因在于 CH_4 纯度影响着 LNG 储罐的安全,必须通过手动调节,将纯度保证在设计值范围内。

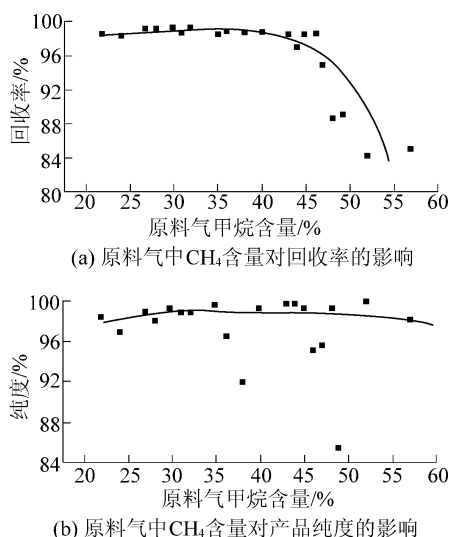


图 4 原料气中 CH_4 含量对液化装置性能的影响

Fig. 4 Effect of methane concentration of raw gas on performance of liquefaction plant

2.2 精馏塔温度对冷箱液化性能的影响

精馏塔温度决定着精馏塔内的蒸发量,对冷箱的回收率和 LNG 的纯度有着重要的影响。塔顶温度决定着收率,塔底温度决定着产品纯度。本组试验中,原料气流量 $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$,原料气 CH_4 含量 40%,通过调整节流阀 I、II、III 的开度,改变制冷系统冷量及温度区间,控制换热器每个温度段制冷剂的流量分布,从而调整精馏塔顶和精馏塔底的温度,记录产品氧含量、氮氧尾气的流量和尾气 CH_4 含量,从而计算出 LNG 产品纯度和 CH_4 的回收率,结果如图 5 所示。

由图 5a 可以看出,精馏塔顶的温度越高, CH_4 的回收率越低。当温度高于 -180°C 后, CH_4 回收率会急剧下降到 90% 以下。继续升高至 -174°C 时,收率甚至连 70% 都达不到(图中几个坏点除外),造成原料气中的目标组分严重浪费。由图 5b 可以看出,精馏塔温度从 -154°C 升高到 -142.7°C 的过程中,LNG 产品的纯度是提高了,当塔底温度提高到 -143.5°C 后,产品均能达到设计纯度指标。在试验中还发现,对纯度来讲,这个温度并非越高越好,

当温度高于 -140°C 后,纯度不一定会达标。

精馏塔顶温度越低,尾气中 CH_4 冷凝越充足,被带走排放的 CH_4 就越少,从而收率升高;LNG 产品的纯度主要由精馏塔底温度及蒸发量决定,只要通过适当的调整,塔底温度合理,能够将塔釜内液体中的氮氧成分尽可能地蒸发出去,即能保证纯度。

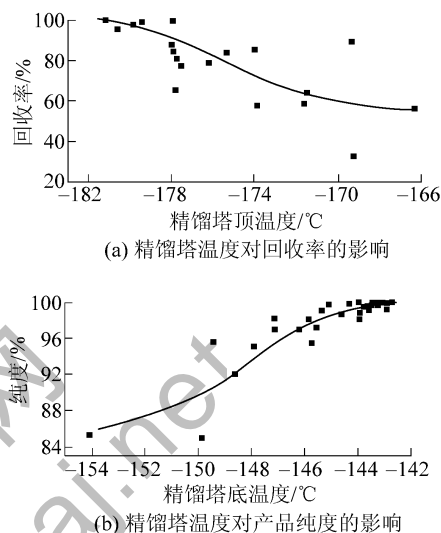


图 5 精馏塔温度对液化装置性能的影响

Fig. 5 Effect of temperature of distillation column on performance of liquefaction plant

2.3 脱酸再生温度对净化指标的影响

再生温度直接影响胺液再生效果,是影响吸收效果的重要因素。随着再生温度的升高,脱碳液中贫液负荷和富液负荷下降。由于贫液再生质量好,吸收效果增加, CO_2 含量不断减小。但是再生温度由再沸器的热负荷决定,从而影响装置综合能耗和设备投资。本组试验中,原料气流量($200 \text{ Nm}^3/\text{h}$)、浓度(40%)和 CO_2 含量(0.45%)保持不变,改变再生温度,分别对不同脱碳液配方进行试验,研究再生温度对净化指标的影响及不同配方脱碳液的再生情况。

图 6a 为再生温度对净化气中 CO_2 含量的影响。结果表明,随再生温度的升高,净化气中 CO_2 含量减少;高的再生温度有利于酸气吸收过程,这是因为再生温度越高,贫液再生质量越好,但温度超过一定值后,净化气中 CO_2 含量减少缓慢,应综合考虑能耗、 CO_2 净化度等因素的影响,选择最佳的再生温度。图 6b 为在相同的再生温度下,不同胺液的再生质量(用单位体积胺液吸收的 CO_2 的体积来表征)比较。可以看出,在相同的再生温度下,配方 A 的再生质量优于配方 B,这是因为配方 B 碱性较强,与 CO_2 的

结合力较强,所以较难再生。

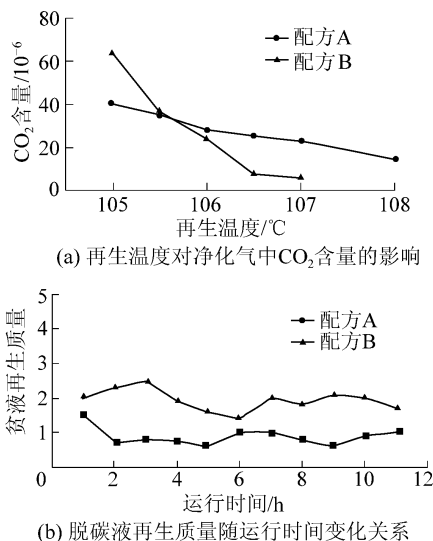


图6 脱碳液再生试验结果

Fig. 6 Test results of reproduction of decarburization solution

3 深冷液化关键技术

3.1 安全问题

低浓度煤层气深冷液化技术与装备不同于天然气液化,由于低浓度煤层原料气中含有较多的 O_2 ,使整个主流程中的流体(冷剂通道除外)为含氧混合物,而氧是助燃剂,因此本流程在净化、压缩、液化、分离过程理论上存在一定的安全隐患,需要特别设计液化工艺及研究、设计、试制相应的设备,并建立安全监测监控系统,来解决含氧煤层气在净化、压缩、液化和分离过程中的安全问题。主要采取了以下措施解决安全问题:

1) 制作了三参数耦合爆炸试验系统,用于验证含氧煤层气压力在 $0 \sim 0.645$ MPa、温度在 $25 \sim 150$ °C内是否具有爆炸风险,以为低浓度煤层气浓缩和安全输送技术及装备的研究提供安全支撑。通过试验发现,只要原料气体积分数大于25%,在0.645 MPa的压力下都不会爆炸,即排除了本装置在压缩与净化工序的爆炸风险。

2) 建立了低温状态下的三参数耦合爆炸试验方案,考察瓦斯在相应工况下的爆炸特性。通过试验得出了在工艺参数条件下的最小点火能量,从而指导深冷液化精馏塔以及整个冷箱系统的工程设计。工程设计时,应采取良好的防静电接地、高标准防雷击、抑爆等措施避免精馏塔内产生可能引爆精馏塔的能量。此外,精馏塔上部安装了爆破片,即使

发生爆炸,爆破片可以泄爆,不会造成大面积损失。

3.2 能耗问题

低浓度煤层气深冷液化是将煤层气中的 CH_4 、 O_2 、 N_2 同时液化后再进行精馏分离,由于其中含有氧,无法压缩到很高的压力(本装置原料气通道最高压力0.42 MPa),而 CH_4 、 O_2 、 N_2 的沸点以混合物的液化点(即相应压力下的露点温度)随压力的降低而减小,因此与可以压缩到很高压力的常规压缩天然气制LNG相比,本装置需要在较低的温度下才可能发生液化与分离,单位体积的 CH_4 消耗的冷量较高。经测试,本中试装置在正常平稳运行时的单位能耗为 2.8 kWh/Nm^3 ,远大于常规天然气液化,主要原因除装置规模小(处理量仅 $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$)导致的压缩机轴及电机损耗的单位功较大外,还有上述工艺原因。

为了降低单位能耗,除增加液化装置规模外,还需要对液化冷箱系统及制冷系统工艺流程进行特殊研究与设计,提高冷量的循环利用率,降低能耗,从而降低液化直接成本。在工艺中,项目组对低温低压下同时液化与分离 CH_4 、氮、氧的冷箱进行重点研究;在制冷环节,借鉴混合冷剂制冷循环的温度分区思想,对原料气的降温过程进行温度分区,并在混合冷剂制冷的基础上,引入了能耗更低的级联式制冷循环,与原混合冷剂自复叠循环相结合,降低能耗。通过数值模拟计算,对于同一规模(压缩机效率和其他损耗相同)的低浓度煤层气深冷液化工艺,采用级联式循环与自复叠制冷循环相结合的制冷工艺,能耗可降低17.8%。

此外,对于煤层气净化工艺,采用甲基二乙醇胺(MDEA)、活化剂、抗氧化剂相结合脱除 CO_2 ,采用三塔变压吸附工艺、活性氧化铝和分子筛混合分层装填的方式深度脱除水和残留 CO_2 ,分子筛脱水前增加冷冻脱水步骤,可以降低后序分子筛的再生能耗。

3.3 冷剂通道阻力

在冷箱的运行过程中,精馏塔顶冷凝器的冷剂通道阻力有时比较大,甚至曾发生过“冰堵”的现象,试验中为增加试验结果的可靠性,操作人员严格按照操作规程,加入的冷剂亦经过分子筛脱水,露点应能严格满足净化要求,而且分子筛对 CO_2 的吸附量比水还大。通过现场的在线露点分析仪和在线红外分析仪可以知道,净化后露点一般稳定在 72 °C, CO_2 的含量一般为 17×10^{-6} ,该值远优于要求的净

化指标。因此可以排除水和 CO_2 进入冷剂通道。造成堵塞的唯一原因只能是混合冷剂中的重组分。本装置采用的混合冷剂为 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 C_5H_{12} , 各组分的标准沸点和凝固点见表 1。各组分的沸点随其所在混合流体中分压力的降低而降低, 但凝固点一般随压力的变化不大。混合冷剂中, 节流阀 III 后温度在 $-175\text{ }^\circ\text{C}$ 左右(若原料气 CH_4 浓度降低, 该值还要再降), 低于 C_4H_{10} 和 C_5H_{12} 的凝固点, 这 2 个组分如果未正常由前端的 2 个气液分离器分离, 进入低温段, 则会“结冰”, 增加流道阻力, 甚至堵塞。

表 1 混合冷剂中各组分的凝固点和沸点

Table 1 Freezing point and the boiling point of components in mixed refrigerant

组分	凝固点/ $^\circ\text{C}$	标准沸点/ $^\circ\text{C}$
N_2	-209.86	-195.8
CH_4	-182.5	-161.5
C_2H_6	-183.3	-88.6
C_3H_8	-187.6	-42.1
C_4H_{10}	-159.6	-11.8
C_5H_{12}	-159.4	27.8

如前所述, 在工艺流程中引入了级联式循环, 由带预冷的氮节流制冷循环和混合冷剂自复叠循环组成, 即自复叠制冷循环只进行到换热器 II 后即返流, 最低温度 $-156\text{ }^\circ\text{C}$, 低温段(换热器 III、精馏塔顶冷凝器)冷量由氮节流制冷循环提供。这样做有 2 个优点: ①高温区和中温区冷量由比热容较大、绝热指数较小的混合冷剂提供, 有效减少压缩功耗; ②避免容易凝固的 C_4H_{10} 、 C_5H_{12} 进入低温区, 从而解决上述冰堵问题。

4 结 论

1) $4\ 800\ \text{Nm}^3/\text{d}$ 低浓度煤层气深冷液化制取 LNG 中试装置的成功运行, 证明了煤层气含氧直接液化在技术上是可行的。

2) 装置运行过程中, CH_4 的回收率受原料气 CH_4 浓度波动的影响较大, 需要通过适应的设计和应对这种改变, 而纯度受这种波动的影响不大。对于精馏塔温度的影响, 操作中应根据原料气 CH_4 含量的变化、原料气流量的变化及衡量冷量是否充足等因素进行调整, 特别是塔底的温度对 LNG 纯度极其重要。对于脱酸工序的胺液再生, 应控制好再

生温度, 并选用性能较优的配方 A, 降低再生能耗和手动操作的频繁程度。

3) 中试装置成功运行以及三参数耦合爆炸试验、低温爆炸试验研究, 验证了低浓度煤层气含氧深冷液化技术的安全性; 通过混合冷剂制冷及级联制冷相结合的方式, 可以降低液化单位综合能耗。最终解决该技术的安全、能耗和运行过程中的冰堵问题, 使该装置在技术和经济上都可行。

参考文献(References):

- [1] 宁宇. 我国煤矿区煤层气开发利用技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(1): 12-15.
Ning Yu. Progress on technology of coalbed methane development and utilization in china coal mining area[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(1): 12-15.
- [2] 申宝宏, 刘见中, 雷毅. 我国煤矿区煤层气开发利用技术现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 1-4.
Shen Baohong, Liu Jianzhong, Lei Yi. Present status and prospects of coalbed methane development and utilization technology of coal mine area in China[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(2): 1-4.
- [3] 曲思建, 董卫国, 李雪飞, 等. 低浓度煤层气脱氧浓缩工艺技术开发与应用[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1539-1544.
Qu Sijian, Dong Weiguo, Li Xuefei, et al. Research and application of the low concentrated coalbed methane upgrading technique[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1539-1544.
- [4] Ren J, Xie C, Lin J Y et al. Co-utilization of two coal mine residues: non-catalytic deoxygenation of coal mine methane over coal gangue[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2013, 92(6): 896-902.
- [5] 康建东, 兰波, 邹维峰. 煤矿五床式乏风瓦斯蓄热氧化装置设计与应用[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 136-139.
Kang Jiandong, Lan Bo, Zou Weifeng. Design and application on five-bed type thermal accumulation oxidized device of mine ventilation air methane[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(2): 136-139.
- [6] 李磊. 低浓度瓦斯发电技术研究现状及展望[J]. 矿业安全与环保, 2014(2): 86-89.
Li Lei. Present situation and prospects of power generation technology with low-concentration gas[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2014(2): 86-89.
- [7] Ikealumba W C, Wu H. Some recent advances in liquefied natural gas (LNG) production, spill, dispersion, and safety[J]. Energy Fuels, 2014, 28(6): 3556-3586.
- [8] Li Q Y, Wang L, Ju Y L. Analysis of flammability limits for the liquefaction process of oxygen-bearing coal-bed methane[J]. Chinese Journal, 2011, 62(5): 1471-1477.
- [9] Castillo L, Dorao C A. On the conceptual design of pre-cooling stage of LNG plants using propane or an ethane/propane mixture

(下转第 181 页)

- [10] 于跃先,马力强,张仲玲,等. 煤泥浮选过程中的细泥夹带与罩盖机理[J]. 煤炭学报 2015 40(3): 652-658.
Yu Yuxian, Ma Liqiang, Zhang Zhongling, *et al.* Mechanism of entrainment and slime coating on coal flotation[J]. Journal of China Coal Society 2015 40(3): 652-658.
- [11] Angle C W, Hamza H A. An electrokinetic study of a natural coal associated mixture of kaolinite and montmorillonite in electrolytes[J]. Applied Clay Science, 1989(4): 263-278.
- [12] Williams D J A, Williams K P. Electrophoresis and zeta potential of kaolinite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, 65: 79-87.
- [13] Honaker R Q, Yoon R H, Luttrell G H. Ultrafine coal cleaning using selective hydrophobic coagulation[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization 2005 25: 81-97.
- [14] Oats W J, Ozdemir O, Nguyen A V. Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation[J]. Minerals Engineering 2010 23: 413-419.
- [15] Xing Yaowen, Gui Xiahui, Cao Yijun. Effect of calcium ion on coal flotation in the presence of kaolinite clay[J]. Energy & Fuels 2016 30: 1517-1523.
- [16] 张明青, 刘炯天, 王永田. 水质硬度对煤泥水中煤和高岭石颗粒分散行为的影响[J]. 煤炭学报 2008 33(9): 1058-1062.
Zhang Mingqing, Liu Jiongtian, Wang Yongtian. Effects of water hardness on the dispersion of fine coal and kaolinite in coal slurry[J]. Journal of China Coal Society 2008 33(9): 1058-1062.
- [17] Nataliya A, Mishchuk. The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces[J]. Advances in Colloid and Interface Science 2011 168: 149-166.

(上接第 139 页)

- [J]. Energy Conversion & Management 2013(65): 140-146.
- [10] Castillo L, Dahouk M M, Scipio S D *et al.* Conceptual analysis of the precooling stage for LNG processes[J]. Energy Conversion & Management 2013 66(2): 41-47.
- [11] 王长元, 张武, 陈久福, 等. 煤矿区低浓度煤层气含氧液化工艺技术研究[J]. 矿业安全与环保 2011 38(8): 1-3.
Wang Changyuan, Zhang Wu, Chen Jiufu *et al.* Research on oxygen-containing liquefaction technology for low-concentration coal-bed gas in coal mining area[J]. Mining Safety & Environmental Protection 2011 38(8): 1-3.
- [12] 王长元, 张武, 熊云威, 等. 低浓度煤层气含氧液化冷箱试验参数研究[J]. 矿业安全与环保 2014 41(8): 26-28.
Wang Changyuan, Zhang Wu, Xiong Yunwei *et al.* Study on test parameters of oxygen liquefaction cold box for low-concentration coal-bed methane[J]. Mining Safety & Environmental Protection 2014 41(8): 26-28.