

# 利用膜吸收技术分离沼气中 CO<sub>2</sub>

晏水平, 陈竞翱, 艾平, 王媛媛, 张衍林

(华中农业大学工学院, 武汉 430070)

**摘要:** 为了综合沼气 CO<sub>2</sub> 化学吸收法和膜分离法技术的优点, 采用疏水性聚丙烯中空纤维膜接触器作为反应器, 以净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数、系统 CO<sub>2</sub> 传质速率和能耗因子为主要指标, 研究了常压下乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA) 和三乙醇胺 (TEA) 吸收剂对模拟沼气的 CO<sub>2</sub> 分离性能。结果表明, 膜 CO<sub>2</sub> 吸收技术可应用于沼气 CO<sub>2</sub> 分离, 当采用 MEA 作为吸收剂, 且沼气流量为 120 L/h 时, 净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数可达 97.8%, 而沼气流量为 300 L/h 时, 系统 CO<sub>2</sub> 传质速率达到最高, 为 18.03 mol/(m<sup>2</sup>·h), 且吸收剂的 CO<sub>2</sub> 分离性能排序为: MEA>DEA>TEA>H<sub>2</sub>O。能耗因子分析结果表明, 0.175~0.20 mol/mol 为较优的 MEA 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷, DEA 的气液比可选择 16.7 L/L。膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统的经济性分析结果显示, 膜吸收系统具有较低的 CO<sub>2</sub> 分离成本, 且当沼气工程规模由 1 000 m<sup>3</sup>/d 增加到 12 000 m<sup>3</sup>/d 时, 膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统的单位沼气 CO<sub>2</sub> 分离成本将下降 78.6%, 达到 0.50 元/m<sup>3</sup>。该文研究结果可对沼气的高效提纯提供参考。

**关键词:** 沼气, 提纯, 经济性分析, 吸收剂, CO<sub>2</sub>, 中空纤维膜

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.11.032

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-11-0196-09

晏水平, 陈竞翱, 艾平, 等. 利用膜吸收技术分离沼气中 CO<sub>2</sub>[J]. 农业工程学报, 2012, 28(11): 196-204.

Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Ai Ping, et al. CO<sub>2</sub> removal from biogas by using membrane absorption technology[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(11): 196-204. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

据美国能源信息管理局 2010 年预测, 到 2035 年, 天然气在能源利用中的比例将大幅增加<sup>[1]</sup>。但如何保证天然气的可持续和稳定供应已成为各国高度关注的焦点。随着产业沼气的快速发展, 基于沼气获得的生物天然气可在一定程度上缓解天然气的短缺<sup>[2-3]</sup>。同时, 生物天然气是可再生能源, 可实现 CO<sub>2</sub> 的近零排放。厌氧发酵所产生的沼气要应用于工业生产, 如作为车载燃料, 其 CH<sub>4</sub> 体积分数应高于 95%<sup>[4]</sup>。因此, 必须对沼气进行提纯净化, 尤其是大幅降低 CO<sub>2</sub> 的浓度。沼气中 CO<sub>2</sub> 的脱除技术主要有高压水洗、变压吸附、物理吸收、化学吸收、膜分离和低温液化等技术<sup>[5-8]</sup>。其中, 膜分离技术具有占地小、易线性放大、操作柔性好和运行成本较低等优势, 但其性能受制于膜对 CO<sub>2</sub> 的选择性, 且 CH<sub>4</sub> 损失大<sup>[5-6,9]</sup>, 而化学吸收法技术具有 CO<sub>2</sub> 脱除效率高、CH<sub>4</sub> 损失低和操作简单等优点, 但投资高、能耗大<sup>[5]</sup>, 因此结合 2 种技术而形成的膜 CO<sub>2</sub> 吸收法技术将会融合 2 种技术的优点, 有助于解决上述 2 种技术存在的缺点。目前膜吸收法技术在烟气 CO<sub>2</sub> 脱除与天然气 CO<sub>2</sub> 分离等领域研究较多<sup>[10-14]</sup>, 但在沼气提纯方面研究较少<sup>[15]</sup>。

因此, 本文以常见疏水性聚丙烯 (polypropylene, PP) 中空纤维膜接触器为 CO<sub>2</sub> 吸收装置, 以蒸馏水、乙醇胺 (monoethanolamine, MEA)、二乙醇胺 (diethanolamine, DEA) 和三乙醇胺 (triethanolamine, TEA) 为吸收剂, 研究了膜吸收法技术分离沼气中 CO<sub>2</sub> 的可行性, 并对气、液相关键操作参数的影响进行了分析。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

研究中, 选择了蒸馏水和 MEA、DEA、TEA 作为 CO<sub>2</sub> 吸收剂。MEA 和 TEA 购置于天津博迪化工股份有限公司, 纯度分别为 >99% 和 >82%, DEA 由国药集团化学试剂有限公司提供, 纯度 >99.8%。试验中吸收剂溶液的质量分数范围为 5%~30%, 由纯吸收剂与蒸馏水混合配制而成。

试验中采用 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 混合气来模拟沼气的主要成分, 且 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的体积分数比为 50:50~30:70, 用以模拟不同发酵情形下的沼气特性。

试验用 CO<sub>2</sub> 吸收反应器为一根疏水性 PP 中空纤维膜接触器, 其结构类似于管壳式换热器。膜接触器外壳为有机玻璃, 中空纤维膜由杭州洁弗膜技术有限公司提供并进行封装。中空纤维膜及膜接触器的特性参数如表 1 所示。

### 1.2 试验系统

沼气 CO<sub>2</sub> 分离试验系统如图 1 所示。试验中, 吸收液罐中的溶液被加热到设定温度后, 经过流量计控制流量后, 由磁力泵输送到中空纤维膜接触器的下部, 在膜

收稿日期: 2011-09-16 修订日期: 2011-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51006044); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2011PY007); 华中农业大学新教师基金 (2009BQ011)

作者简介: 晏水平 (1980-), 男 (汉族), 湖北洪湖人, 副教授, 博士, 中国农业工程学会会员 (E041700007M), 主要从事沼气高值化利用和 CO<sub>2</sub> 捕集技术研究。武汉 华中农业大学工学院 B306, 430070。

Email: yanshp@mail.hzau.edu.cn.

表 1 中空纤维膜及接触器的特性参数

Table 1 Characteristics of hollow fiber membranes and contactor

特性参数		数值
中空纤维膜	膜内径/ $\mu\text{m}$	350~370
	膜外径/ $\mu\text{m}$	450
	平均孔径/ $\mu\text{m}$	0.1~0.2
	孔隙率/%	40~50
膜接触器	接触器内径/m	0.018
	接触器外径/m	0.022
	膜填充数量/根	500
	总长度/m	0.4
	有效长度/m	0.32
基于内表面的气液接触面积/ $\text{m}^2$		0.176

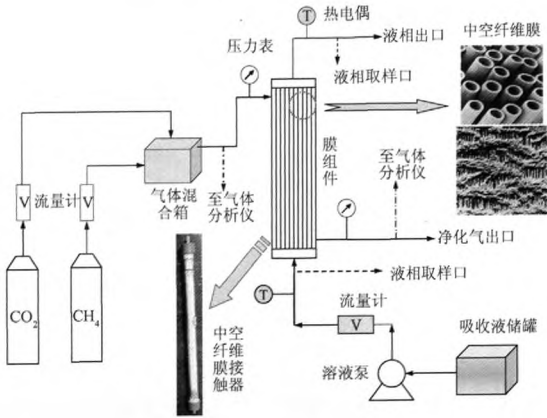


图 1 沼气中 CO<sub>2</sub> 膜吸收试验系统

Fig.1 Experimental setup for CO<sub>2</sub> removal from biogas

接触器管程中从下向上流动。此时，来自于气体钢瓶的纯 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 气体经过流量计调节后，在气体混合罐内进行充分混合，然后从中空纤维膜接触器上部进入接触器壳程，并自上往下运动，与液相形成逆向流动。沼气中的 CO<sub>2</sub> 在气液之间的 CO<sub>2</sub> 分压力梯度的推动下，从气相通过膜壁面的膜孔进入到液相中，并在液膜层与吸收剂发生化学反应而被吸收，完成 CO<sub>2</sub> 的吸收过程。由于吸收剂溶液不与 CH<sub>4</sub> 发生化学反应，且 CH<sub>4</sub> 在溶液中的溶解度非常小，因而 CH<sub>4</sub> 损失可忽略不计。吸收了 CO<sub>2</sub> 后的吸收剂溶液从膜上部离开接触器而被排出，分离 CO<sub>2</sub> 后的净化气从壳程下部离开接触器。

试验运行中，液相压力约为 120~200 kPa，高于气相压力（约 105~110 kPa），防止气相窜入到液相中而影响系统的运行。同时，由于气液之间的压差小于 PP 膜孔发生液体浸润的跨膜压差（约 1 000 kPa），试验中未出现膜浸润的问题。试验中，对气相进、出口的气体进行采样后，采用 GC900C 气相色谱仪（上海天普分析仪器有限公司）进行成分分析。同时，对进、出口的液相也进行取样分析，分析其 CO<sub>2</sub> 负荷变化，CO<sub>2</sub> 负荷由采用标准的酸碱滴定方法分析<sup>[16]</sup>。

每次试验开始前，均采用蒸馏水对系统的液相管路

进行清洗，以消除前次试验的影响。每次试验至少进行 2 次，且每次进行 15 min 以上，待系统运行稳定后再进行气相和液相的采样分析。试验中，液相和气相均采样 3 次以上，用于试验结果的误差分析。

### 1.3 数据分析方法

选择 CO<sub>2</sub> 吸收后净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数和膜吸收系统的 CO<sub>2</sub> 平均传质速率 ( $J_{\text{CO}_2}$ ) 作为主要指标来表征沼气 CO<sub>2</sub> 分离性能。其中， $J_{\text{CO}_2}$  可采用下式进行计算

$$J_{\text{CO}_2} = \frac{(Q_{\text{in}}\phi_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - Q_{\text{out}}\phi_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) \times 273.15}{22.4T_g A} \quad (1)$$

式中， $J_{\text{CO}_2}$  表示 CO<sub>2</sub> 平均传质速率，mol/(m<sup>2</sup>·h)； $Q_{\text{in}}$  和  $Q_{\text{out}}$  分别表示气相进、出口流量，L/h； $\phi_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$  和  $\phi_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$  分别表示进出口气体中 CO<sub>2</sub> 的体积分数，%； $T_g$  为气相的温度，K。试验中气相保持在 298.15 K； $A$  是气液接触面积，m<sup>2</sup>。

## 2 结果与分析

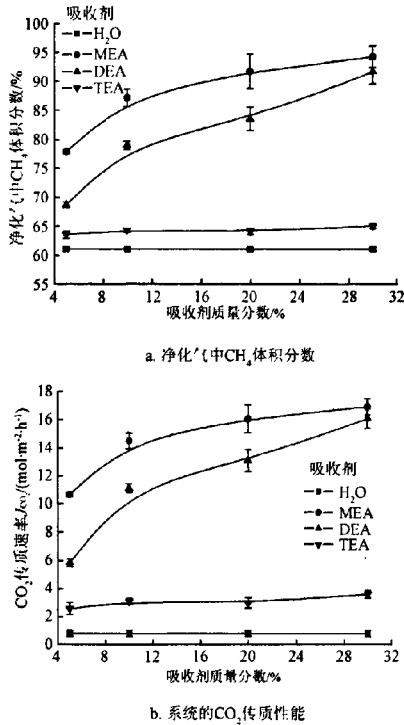
### 2.1 典型沼气氛围下的沼气 CO<sub>2</sub> 分离特性

#### 2.1.1 吸收剂质量分数的影响

吸收剂质量分数对 CO<sub>2</sub> 吸收后的净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数与系统 CO<sub>2</sub> 传质速率影响如图 2 所示。试验中，MEA、DEA 和 TEA 均采用未负载 CO<sub>2</sub> 的新鲜吸收剂溶液，温度  $T_1=30^\circ\text{C}$ ，流量  $V_1=12$  L/h，沼气中 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的体积分数比  $V_{\text{CO}_2} : V_{\text{CH}_4}=40 : 60$ ，气相流量  $Q_{\text{in}}=200$  L/h<sup>-1</sup>。

图 2 显示常压吸收时，水的 CO<sub>2</sub> 吸收效果并不明显。试验条件下，净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数仅能从被提升到 61.1%（图 2a），膜吸收系统的 CO<sub>2</sub> 传质速率也仅为 0.837 mol/(m<sup>2</sup>·h）（图 2b），其主要原因在于系统对沼气中 CO<sub>2</sub> 的脱除依赖于 CO<sub>2</sub> 在水中的物理溶解，而常压下 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度非常低<sup>[17]</sup>，导致 CO<sub>2</sub> 脱除效率和传质速率低。图 2 还显示出，在相同条件下，MEA、DEA 和 TEA 的 CO<sub>2</sub> 分离效果均优于水，其主要原因在于吸收剂与 CO<sub>2</sub> 发生了化学反应，从而在气液两相之间形成更大的 CO<sub>2</sub> 分压梯度，形成了更大的 CO<sub>2</sub> 传质推动力。

膜吸收系统中，CO<sub>2</sub> 的传质过程可分为气相传质、膜相传质和液相传质 3 个串联过程。沼气主体中的 CO<sub>2</sub> 通过气膜层达到气-膜边界层，然后在膜孔内扩散达到膜相-液相边界层而进入液相侧，在液膜层内与吸收剂活性组分发生化学反应而进入液相中，完成 CO<sub>2</sub> 的吸收过程，且吸收剂与 CO<sub>2</sub> 的反应产物远离边界层进入到溶液主体中，而未反应的吸收剂分子则主要存在于液相边界层<sup>[18]</sup>。因此，吸收剂质量分数越大，边界层中未反应的吸收剂分子数越多，CO<sub>2</sub> 的溶解度越高<sup>[10]</sup>，有利于强化 CO<sub>2</sub> 的吸收。图 2 的结果也显示了这一变化规律，与很多研究者报导的结果类似<sup>[13-14,19]</sup>。尤其值得注意的是，当吸收剂质量分数增加到 30%时，采用 MEA 和 DEA 作为吸收剂，净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数可达到 94.4%和 91.8%，CO<sub>2</sub> 传质速率分别增加至 16.9 mol/(m<sup>2</sup>·h)和 16.1 mol/(m<sup>2</sup>·h)。因此，选择较大的吸收剂质量分数是有利的。



注: MEA 为乙醇胺; DEA 为二乙醇胺; TEA 为三乙醇胺; 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40:60; 吸收剂温度 30℃, 流量 12 L·h<sup>-1</sup>。

图2 吸收剂质量分数对提纯后 CH<sub>4</sub> 体积分数与 CO<sub>2</sub> 传质速率的影响

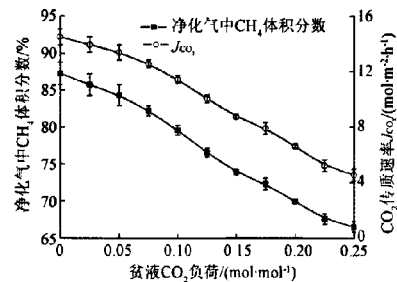
Fig.2 Effect of solvent mass fraction on CH<sub>4</sub> volume fraction in treated gas (a) and CO<sub>2</sub> mass transfer rate (b)

从图 2 中还可知, 在试验的质量分数范围内, 吸收剂的 CO<sub>2</sub> 吸收性能排序为: MEA>DEA>TEA, 尤其是 TEA 的 CO<sub>2</sub> 脱除性能对其质量分数的变化并不敏感, 这与吸收剂和 CO<sub>2</sub> 之间的反应速率息息相关。对于 MEA 和 DEA, 其分子结构的氨基基团中含有活性 H 原子, 与 CO<sub>2</sub> 反应主要生成氨基甲酸盐, 反应速率大, 而 TEA 的氨基基团中不含任何活性 H 原子, 其主要催化 CO<sub>2</sub> 的水解反应而生成碳酸氢盐, 反应速率低<sup>[20]</sup>。如 30℃下, MEA、DEA 和 TEA 与 CO<sub>2</sub> 的二级反应速率常数分别为 5.986×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/(kmol·s)<sup>[21]</sup>、4.535×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/(kmol·s)<sup>[22]</sup>和 4.779 m<sup>3</sup>/(kmol·s)<sup>[21]</sup>。显然, 对于 MEA 和 DEA 等与 CO<sub>2</sub> 快速反应的吸收剂而言, 膜吸收过程中, 其他参数恒定时, CO<sub>2</sub> 传质过程主要受制于液膜层中未反应的吸收剂分子的数量, 而 TEA 等低反应速率的吸收剂, 则主要受制于吸收剂与 CO<sub>2</sub> 的化学反应过程。

### 2.1.2 吸收贫液 CO<sub>2</sub> 负荷的影响

膜 CO<sub>2</sub> 吸收过程中, 由于 CO<sub>2</sub> 不断从气相转移到液相中, 吸收剂溶液的 CO<sub>2</sub> 沿膜柱从下到上逐渐增加。因此, 当膜接触器进口的溶液初始 CO<sub>2</sub> 负荷 (也称贫液 CO<sub>2</sub> 负荷) 发生变化时, 吸收过程中 CO<sub>2</sub> 的分压梯度将会随之发生变化, 导致膜吸收过程的 CO<sub>2</sub> 传质性能发生变化,

具体表现在 CO<sub>2</sub> 脱除效率和传质速率的变化<sup>[23]</sup>。本研究中, 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷变化对 CO<sub>2</sub> 分离性能的影响如图 3 所示。显然, 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷越高, CO<sub>2</sub> 分离性能越差, 净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数与 CO<sub>2</sub> 传质速率越低。deMontigny 等<sup>[21]</sup>也报道了类似的变化规律。其主要原因在于, 在相同的操作条件下, MEA 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷增加, 液膜层中自由的 MEA 分子数量大幅降低, 对 CO<sub>2</sub> 的吸收能力降低, 因而净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数大幅下降。同时, 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷越高, 相同液相温度和质量分数条件下, MEA 溶液的 CO<sub>2</sub> 平衡分压越高<sup>[24]</sup>, 气液之间 CO<sub>2</sub> 传质推动力越小, CO<sub>2</sub> 传质能力越差。



注: 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40:60; 吸收剂温度 30℃, 流量 12 L·h<sup>-1</sup>; 吸收剂为 10% MEA。

图3 吸收剂初始 CO<sub>2</sub> 负荷对沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响

Fig.3 Effect of lean CO<sub>2</sub> loading ratio of solvent on CO<sub>2</sub> removal performance from biogas

显然, 如果仅从沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果考虑, 应优先选择较低的贫液 CO<sub>2</sub> 负荷。但在实际运行中, 还需要关注吸收剂溶液的再生能耗, 因而需要对贫液 CO<sub>2</sub> 负荷进行合理选择。在此, 仅从本试验角度来探讨 MEA 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷的选择问题。一般而言, 吸收剂溶液的再生能耗与贫液 CO<sub>2</sub> 负荷大小和 CO<sub>2</sub> 回收量成某种反比关系, 而与单位 CO<sub>2</sub> 吸收所需的吸收液量成某种正比关系<sup>[25]</sup>。因此, 贫液 CO<sub>2</sub> 负荷对系统能耗的影响是上述影响结果的综合。为了简化对比, 采取了与 Delgado 等<sup>[25]</sup>类似的方法, 建立一个简单的能耗因子来综合反映贫液 CO<sub>2</sub> 负荷对能耗的影响, 如下式所示:

$$\gamma = \frac{\beta_L}{\alpha_0 G_{CO_2}} \quad (2)$$

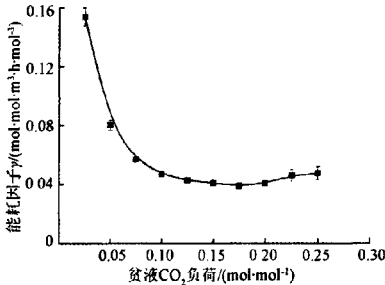
$$G_{CO_2} = \frac{J_{CO_2} A}{\pi d_m^2 L} \quad (3)$$

$$\beta_L = \frac{[Amine] + [H_2O]}{\Delta \alpha} \quad (4)$$

式中,  $\gamma$  为能耗因子, 以单位 CO<sub>2</sub> 回收所需的溶液量与贫液 CO<sub>2</sub> 负荷和单位膜接触器体积的 CO<sub>2</sub> 回收量的比值表示, (mol·mol<sup>-3</sup>·h)/mol<sup>3</sup>;  $\beta_L$  为单位 CO<sub>2</sub> 回收所需要的溶液物质的量, mol/mol;  $\alpha_0$  为贫液 CO<sub>2</sub> 负荷, 以每 mol 胺中含 CO<sub>2</sub> 物质的量计, mol/mol;  $G_{CO_2}$  为试验中单位膜接触器体积的 CO<sub>2</sub> 回收量, mol/(m<sup>3</sup>·h);  $d_m$  为膜接触器内径, m;  $L$  为膜的有效长度, m; [Amine]和[H<sub>2</sub>O]分别代表吸

收剂溶液中 MEA 和 H<sub>2</sub>O 的浓度, mol/L;  $\Delta\alpha$  为吸收过程中所吸收的总 CO<sub>2</sub> 浓度, mol/L, 为吸收液进出口的 CO<sub>2</sub> 负荷差。

显然,  $\gamma$  值越小, 再生能耗越低。贫液 CO<sub>2</sub> 负荷对能耗因子  $\gamma$  的影响如图 4 所示。随着贫液 CO<sub>2</sub> 负荷的增加,  $\gamma$  出现先降后升的趋势, 最低点位于 0.175 mol/mol 附近, 且负荷增加到 0.20 mol/mol 时,  $\gamma$  变化并不明显。这说明, 从再生能耗角度来考虑, MEA 的贫液负荷可选择 0.175~0.20 mol/mol, 这与 Alie 等<sup>[26]</sup>的研究结论基本相符。



注: 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40 : 60; 吸收剂温度 30℃, 流量 12 L·h<sup>-1</sup>; 吸收剂 10% MEA。

图 4 CO<sub>2</sub> 负荷对能耗因子  $\gamma$  的影响

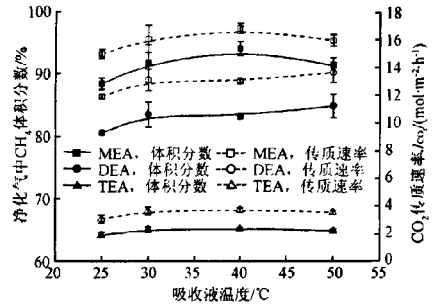
Fig.4 Effect of CO<sub>2</sub> loading on energy consumption factor  $\gamma$

### 2.1.3 液相温度影响

液相温度对膜 CO<sub>2</sub> 吸收性能的影响如图 5 所示。显然, MEA 在试验温度范围内始终保持最优, 这是因为 MEA 对 CO<sub>2</sub> 的吸收反应速率最高。同时, 对于 MEA 和 TEA, 提纯后 CH<sub>4</sub> 体积分数及系统 CO<sub>2</sub> 传质速率随着温度的升高出现先增加后下降的趋势, 但 TEA 处理也基本上是这一种变化趋势, 但温度影响并不明显, 说明 TEA 吸收中 CO<sub>2</sub> 的传质过程主要受制于其与 CO<sub>2</sub> 之间的化学反应过程。但试验中, DEA 处理的沼气净化性能却随着温度的升高而逐渐改善。溶液温度的变化对膜 CO<sub>2</sub> 分离性能的影响主要体现在 2 个方面: 1) 溶液温度的升高, 吸收剂与 CO<sub>2</sub> 之间的反应速率常数增加<sup>[21-22]</sup>, 且 CO<sub>2</sub> 在溶液内的扩散系数增加<sup>[24,27]</sup>, 有利于 CO<sub>2</sub> 的吸收和传质; 2) 溶液温度升高, CO<sub>2</sub> 在溶液内的溶解度下降<sup>[28]</sup>, 不利于 CO<sub>2</sub> 的吸收。因此, 温度的影响是上述 2 种因素的综合表现。对于 MEA 和 TEA, 溶液温度低于 40℃ 时, 温度升高对 CO<sub>2</sub> 传质的有利影响可能更显著, 因而 CO<sub>2</sub> 分离性能得到改善。而当温度继续升高时, 溶解度下降所带来的负面影响可能更明显, 因而 CO<sub>2</sub> 吸收性能将会变差。而对于 DEA 情形, 温度的正面影响可能更显著, 因而 CH<sub>4</sub> 体积分数和 CO<sub>2</sub> 传质速率一直缓慢上升。

因此, 40℃ 可能为 MEA 和 TEA 较优的反应温度, 而 40~50℃ 可能为 DEA 的较优反应温度区间。但图 5 还反映出, 沼气 CO<sub>2</sub> 分离性能对温度的变化并不十分敏感, 因此在选择吸收液的温度时, 可以考虑选择某一温度范围, 并且尽量考虑沼气的实际情况。目前, 沼气生产一般均采用中温发酵工艺 (30~35℃), 沼气温度也

基本可保持上述水平, 沼气 CO<sub>2</sub> 分离过程中, 为了保持系统的热量平衡, 可考虑选择 30~35℃ 作为膜吸收的液相反应温度。



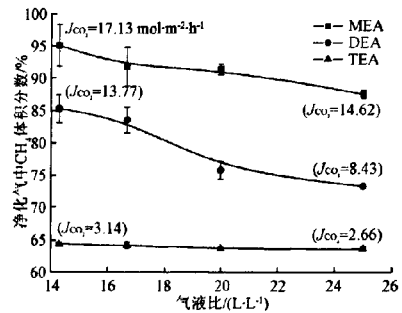
注: 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40 : 60; 吸收剂流量 12 L·h<sup>-1</sup>; 20%新鲜吸收剂。

图 5 液相温度对沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响

Fig.5 Effect of liquid temperature on CO<sub>2</sub> removal performance from biogas

### 2.1.4 液相流量的影响

试验中, 气相流量恒定时, 可采用气液体积流量比来反映液相流量的大小, 如图 6 所示。气液比越小, 液相流量越大, 液相流速越高, 液膜层内的溶液更新速度越快<sup>[13]</sup>, 单位时间内将会有更多的吸收剂参与 CO<sub>2</sub> 的吸收反应, 生成的产物也能更迅速地被转移到溶液主体中, 因而 CO<sub>2</sub> 的脱除性能得到增强, 净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数和系统 CO<sub>2</sub> 传质速率上升。另一方面, 随着液相流速的增加, 液膜层厚度减小, 液相传质阻力下降, 导致总传质阻力下降, CO<sub>2</sub> 传质能力增强<sup>[10]</sup>。因此, 气液比越小 (液相流量越大), 沼气 CO<sub>2</sub> 分离性能越好。



注: 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40 : 60; 吸收剂温度 30℃; 20%新鲜吸收剂。

图 6 气液比对沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响

Fig.6 Effect of ratio of biogas flow rate to liquid flow rate on CO<sub>2</sub> removal performance from biogas

但是, 从再生能耗角度考虑, 液相流量越高, 所需再生能耗将越高, 因此也需考虑液相流量对能耗的影响。此外还分析了气液比对能耗因子的影响, 如图 7 所示。能耗分析中, 由于均采用的是新鲜吸收剂, 因而将能耗因子与贫液 CO<sub>2</sub> 负荷综合考虑。图 7 显示, 在试验的气液比范围内, MEA 和 TEA 的能耗因子随着气液比的增加

而下降,即较低的液相流速可带来较低的再生能耗。但对于 DEA,随着气液比的增加,能耗因子出现先降后升的趋势,并在 16.7 L/L 处出现极小值,这表明 DEA 的气液比选择 16.7 L/L (液相流量 12 L/h) 可能更合适。

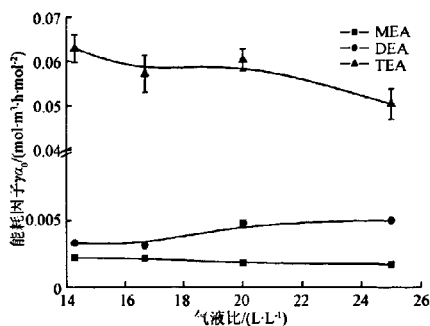


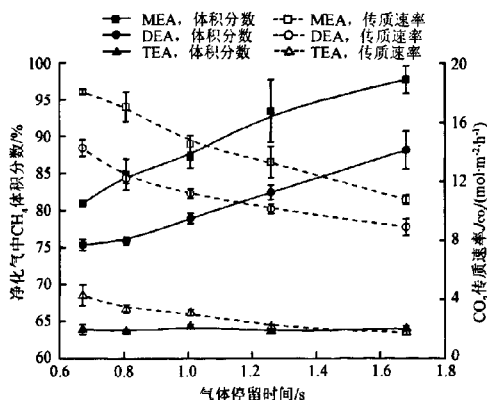
图7 气液比对能耗因子的影响

Fig.7 Effect of ratio of biogas flow rate to liquid flow rate on energy consumption factor  $\gamma$

## 2.2 系统的操作柔性分析

### 2.2.1 气相流速的影响

气相流速的影响如图 8 所示。图中,以气体在接触器壳程内的停留时间来代表气相流速,停留时间越长,气相流速越小。从图 8 可知,气体停留时间越长,CH<sub>4</sub> 体积分数越高,但 CO<sub>2</sub> 传质速率却越低,这与很多研究者的结论相符<sup>[10,13]</sup>。如当气体停留时间由 0.67 s 增加到 1.68 s,即气体流速从 300 L/h 下降到 120 L/h 时,采用 MEA 吸收剂,可使净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数从 80.9% 大幅增加到 97.8%,但系统 CO<sub>2</sub> 传质速率却从 18.03 mol/(m<sup>2</sup>·h) 下降到 10.78 mol/(m<sup>2</sup>·h)。显然,延长气体在接触器内的停留时间,有助于延长 CO<sub>2</sub> 与吸收液的接触时间,有利于 CO<sub>2</sub> 的吸收,因而 CO<sub>2</sub> 脱除效率增加,净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数增加。但是,延长气体的停留时间时,膜壳程内气相流速下降,雷诺数降低,气相传质阻力增加,总传质阻力增加,从而导致 CO<sub>2</sub> 传质速率下降<sup>[29]</sup>。



注: CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比 40 : 60; 吸收剂温度 30℃, 流量 12 L·h<sup>-1</sup>, 10% 新鲜吸收剂。

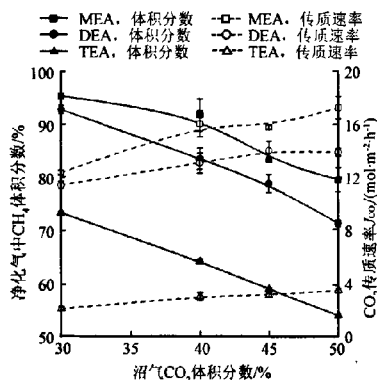
图8 气相流速对沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果的的影响

Fig.8 Effect of gas flow rate on CO<sub>2</sub> removal performance from biogas

从图 8 中还可看出,膜吸收系统对沼气流量变化具有一定的适应能力,且 MEA 适应性能最优。但是,当沼气流量发生大幅波动,尤其是流量突然大幅增加时,系统 CO<sub>2</sub> 分离性能将会明显恶化,因此实际运行中应确保气相流量的稳定。当然,实际工程中,当所需处理的沼气流量大范围波动时,可通过增减膜组件的数量来应对。

### 2.2.2 沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数影响

膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统对沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数变化的敏感性如图 9 所示。从图中可知,待处理沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数越高,气相中 CO<sub>2</sub> 分压越高,CO<sub>2</sub> 传质推动力越强,CO<sub>2</sub> 传质速率增加,但被吸收的 CO<sub>2</sub> 量的增加幅度小于气相中 CO<sub>2</sub> 的增幅,因而 CO<sub>2</sub> 脱除速率下降,净化气 CH<sub>4</sub> 体积分数下降。这说明,为某一特定沼气成分而设计的膜参数和操作参数,不太适合沼气成分急剧变化的情形,此时,应当调整操作参数来保证 CO<sub>2</sub> 分离性能稳定。如当 CO<sub>2</sub> 体积分数急剧上升时,应当适当增加液相流量,而当 CO<sub>2</sub> 体积分数下降时,可适当降低液相流量,从而降低操作成本。



注: 气相进口流量 200 L·h<sup>-1</sup>; 吸收剂温度 30℃, 流量 12 L·h<sup>-1</sup>; 20% 新鲜吸收剂。

图9 沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数对沼气 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响

Fig.9 Effect of CO<sub>2</sub> volume fraction in raw biogas on CO<sub>2</sub> removal performance from biogas

## 2.3 沼气中 CO<sub>2</sub> 膜吸收分离成本分析

以沼气处理量 500 m<sup>3</sup>/h 的膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统为例,对沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收分离成本进行了评估。系统寿命为 20 a。值得注意的是,分析中,只考虑了 CO<sub>2</sub> 的分离成本,而未考虑 H<sub>2</sub>S 脱除、沼气脱水和净化气压缩的成本。同时,对于不同规模的沼气工程,可以通过调整膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统每天的运行时间来适应沼气 CO<sub>2</sub> 脱除的要求。如对于沼气产量为 1000 m<sup>3</sup>/d 的沼气工程,膜系统的运行时间为 2 h。因此,本分析中所设定的膜吸收系统可适用于沼气产量为 1000~12000 m<sup>3</sup>/d 的中温发酵沼气工程。

### 2.3.1 运行参数确定

以本试验相关的结论为基础,确定经济性分析中的气液两相参数。其中,气相参数确定为: 沼气处理量 500 m<sup>3</sup>/h, 沼气温度 30~35℃, CO<sub>2</sub> 体积分数 40%, CH<sub>4</sub> 体积分数约 60%, 经过沼气工程的脱硫塔脱硫后, H<sub>2</sub>S

质量浓度不高于 300 mg/m<sup>3</sup>。且 CO<sub>2</sub> 分离后的净化气中 CH<sub>4</sub> 体积分数 ≥95%。

液相参数为：MEA 吸收剂（价格为 25 元/kg），质量分数 30%，贫液 CO<sub>2</sub> 负荷 0.2 mol/mol，富液 CO<sub>2</sub> 负荷 0.45 mol/mol，吸收温度 30~35℃；再生塔底温度 120℃，再生压力约 0.21 MPa。

2.3.2 沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收工艺的选择

连续运行中，沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收工艺如图 10 所示。该工艺中，CO<sub>2</sub> 的吸收由疏水性中空纤维膜接触器组件来完成。膜材料选择市场上常用的疏水性 PP 中空纤维膜，价格为 50 元/m<sup>2</sup>，膜寿命为 3 a。所需的膜面积可由试验接触器面积线性放大而得。吸收剂富液的再生塔采用典型的乱堆填料塔，塔为碳钢，内壁防腐处理，填料选择 25 mm×25 mm×0.5 mm 的不锈钢鲍尔环。再生塔的内径和填充高度可通过再生过程中的质量和能量平衡等来模拟计算<sup>[30]</sup>。再生所需热量由再沸器内的饱和蒸汽冷凝放热提供。分析中，未考虑自建蒸汽锅炉，再生所需的蒸汽假设可从外部购置，价格为 80 元/t。

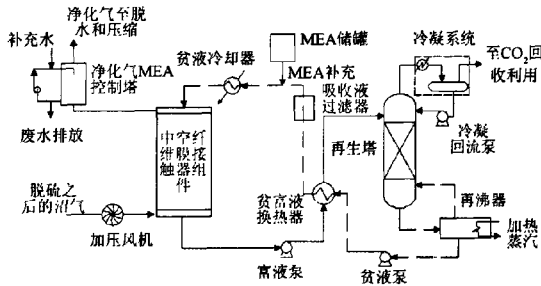


图 10 沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收系统  
Fig.10 CO<sub>2</sub> capture process flow sheet from biogas

2.3.3 成本计算方法

膜 CO<sub>2</sub> 吸收系统的总资本支出（capital expenditure, CAPEX）采用目前国际上通用的计算方法进行估算<sup>[31]</sup>，如表 3 所示。其中，直接材料费用 DMC 为系统所需所有设备及管道和附属设施（如泵、加压风机、控制系统等）

等购置费用，可根据设备的尺寸、型号、操作参数等询价。安装建设费用 CC 是设备安装和建设等相关费用。

表 3 资本支出 CAPEX 计算方法  
Table 3 Capital expenditure (CAPEX) estimating method

项目	计算依据
直接现场费用 DFC/万元	直接材料费用 DMC 估算 安装建设费用 CC 估算
间接现场费用 IFC/万元	建设管理费用 2%DFC
	试运行费用 2%DFC
	试运行备件费用 0.5%DFC
	临时设施费用 5%DFC
运输费、税和保险等 1%DFC	
工程费用 EC/万元	12%DFC
工程总建设费用 TIC/万元	TIC=DFC+IFC+EC
不可预计费用 CON/万元	10%TIC
专利税和业主造价管理费 OC/万元	7%TIC
总资本支出费用 CAPEX/万元	CAPEX=TIC+CON+OC

气 CO<sub>2</sub> 膜吸收成本可采用下式进行估算

$$C_{Bg} = \frac{\frac{CAPEX}{V_{day} \times 365} + OMC}{\frac{CAPEX}{t_{day} \times 500 \times 365} + OMC} \quad (5)$$

式中，C<sub>Bg</sub> 为单位沼气的 CO<sub>2</sub> 分离成本，元/m<sup>3</sup>；CAPEX 为系统资本总支出，元；OMC (Operation and management cost) 为系统年运行费用，由包括管理、运行维护、人工工资、膜更换费用等组成的固定 OMC 费用和蒸汽消耗、电消耗、水消耗及因降解和 H<sub>2</sub>S 等导致的吸收剂损耗等组成的可变 OMC 费用两部分，元/a；V<sub>day</sub> 为系统每天净化的沼气体积，m<sup>3</sup>/d。在本分析中，其即为沼气工程的每天沼气产量；t<sub>day</sub> 为额定工况下，系统每天运行的时间，h。

同样也可采用式 (5) 计算生物天然气的单位回收成本，只需将 V<sub>day</sub> 变化为每天所获得的净化气量即可。

2.3.4 沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收成本分析结果

不同沼气产量下，不包含净化后气体压缩时，沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收系统的投资、年运行费用及沼气 CO<sub>2</sub> 分离成本分析计算结果如表 4 所示。

表 4 沼气 CO<sub>2</sub> 膜吸收成本分析结果  
Table 4 Cost summary for CO<sub>2</sub> removal from biogas

项目	沼气工程产气量, V <sub>day</sub> /(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )						备注
	1 000	3 000	5 000	7 000	9 000	12 000	
总建设费用 TIC/万元	337	337	337	337	337	337	
总资本支出费用 CAPEX/万元	400	400	400	400	400	400	
单位沼气投资额/(元·m <sup>3</sup> )	10.96	3.66	2.20	1.57	1.22	0.92	全寿命周期内
投资折旧费/(万元·a <sup>-1</sup> )	20	20	20	20	20	20	线性折旧
固定系统年运行费用/(万元·a <sup>-1</sup> )	53.26	53.26	53.26	53.26	53.26	53.26	1) + 2) + 3) + 4) + 5)
其中：1) 维修保养费	13.48	13.48	13.48	13.48	13.48	13.48	4%TIC <sup>[31]</sup>
2) 保险和税费	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	2%TIC <sup>[31]</sup>
3) 人工工资	24	24	24	24	24	24	6人，每班2人，每人4万元·a <sup>-1</sup>
4) 人工福利等间接成本	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	约为30%工资 <sup>[31]</sup>
5) 膜更换费用	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	3年更换周期
可变系统年运行费用/(万元·a <sup>-1</sup> )	11.94	35.81	59.67	83.54	107.41	143.21	1) + 2) + 3)
其中：1) 蒸汽费用	3.38	10.13	16.88	23.63	30.38	40.50	80元·t <sup>-1</sup>
2) 电费	5.43	16.27	27.11	37.95	48.79	65.05	1.5元·(kW·h) <sup>-1</sup>
3) 吸收剂补充等费用	3.14	9.42	15.67	21.98	28.26	37.67	MEA 25元·kg <sup>-1</sup>
单位沼气 CO <sub>2</sub> 分离成本, C <sub>Bg</sub> /(元·m <sup>3</sup> )	2.34	1.00	0.73	0.62	0.55	0.50	未包含压缩成本
单位生物天然气的生产成本/(元·m <sup>3</sup> )	3.70	1.58	1.16	0.98	0.88	0.79	未包含压缩成本

从表4中可看出,当沼气CO<sub>2</sub>膜吸收系统建设规模确定时,沼气工程规模越大,即日产气量越大时,单位沼气的投资越低,单位沼气的CO<sub>2</sub>分离成本和单位生物天然气的生产成本相应越低。当沼气产量为1000 m<sup>3</sup>/d时,单位沼气的CO<sub>2</sub>分离成本高达2.34元/m<sup>3</sup>,而当沼气工程规模扩展到12000 m<sup>3</sup>/d时,CO<sub>2</sub>分离成本可降到0.50元/m<sup>3</sup>。这一变化规律与研究者的结论一致<sup>[32]</sup>。这说明,对于沼气膜CO<sub>2</sub>吸收而言,沼气工程规模越大,沼气CO<sub>2</sub>分离制取生物天然气经济性越好,且沼气CO<sub>2</sub>膜吸收工艺的分成本较低。

de Hullu等<sup>[33]</sup>对不同沼气CO<sub>2</sub>分离技术进行了成本估算,如表5所示。成本估算中,CO<sub>2</sub>分离系统的沼气处理量约为6000 m<sup>3</sup>/d,折旧年限为10 a,且沼气中CH<sub>4</sub>体积分数为60%。表5计算中,已将其他技术的成本转换成了人民币情形,且假设1€=9元人民币。膜吸收的成本计算中,考虑的也是产气量为6000 m<sup>3</sup>/d,且折旧年限同样为10 a的情形。

表5 不同沼气CO<sub>2</sub>分离技术的成本对比

Table 5 Cost estimates of CO<sub>2</sub> capture from biogas by using different technologies

CO <sub>2</sub> 分离技术	高压水洗	变压吸附	化学吸收	膜分离	低温液化	膜吸收
生物天然气回收成本/(元·m <sup>3</sup> )	1.17	2.25	1.53	1.08	3.96	1.20
参考文献	[33]	[33]	[33]	[33]	[33]	本研究

注:沼气的处理量6000 m<sup>3</sup>/d。

由于不同沼气CO<sub>2</sub>成本估算中所针对的对象不同,设备、材料和人工成本等有区别,因而很难进行直接的对比。但是,如果仅从生物天然气回收成本角度来考虑,表5中的数据显示,膜吸收法将具备成本优势,在未来的工业化应用中值得重视。同时,随着膜制备技术的改进,膜寿命的提升和膜价格的下降,也将会带来膜CO<sub>2</sub>吸收成本的下降。

### 3 结论

1) 膜CO<sub>2</sub>吸收系统可应用于沼气CO<sub>2</sub>分离操作,10%MEA吸收剂、液相流量为12 L/h、沼气流量为120 L/h的试验条件下,CH<sub>4</sub>体积分数可从60%被提升至97.8%,而沼气流量为300 L/h时,系统CO<sub>2</sub>传质速率可达最高,约为18.03 mol/(m<sup>2</sup>·h)。同时,3种吸收剂的沼气CO<sub>2</sub>吸收性能排序为:乙醇胺(MEA)>二乙醇胺(DEA)>三乙醇胺(TEA)。

2) 选择较高的吸收剂质量分数有助于改善膜吸收系统的沼气CO<sub>2</sub>吸收性能,同时吸收液可选择30~35℃反应温度区间。

3) 沼气流量和CO<sub>2</sub>体积分数增加时,净化气中CH<sub>4</sub>体积分数下降,但系统CO<sub>2</sub>传质速率上升。同时,采用MEA吸收剂时,膜吸收系统的操作柔性要优于DEA和TEA。

4) 采用再生能耗因子对操作参数进行了优化,结果表明0.175~0.20 mol/mol为合适的MEA贫液CO<sub>2</sub>负荷,

且MEA和TEA应选择较低的液相流量,而DEA的较优气液比为16.7 L/L(液相流量为12 L/h)。

5) 沼气膜CO<sub>2</sub>吸收的成本分析结果表明,沼气工程规模越大,单位沼气CO<sub>2</sub>分离成本越低,经济效益越明显。与其他CO<sub>2</sub>分离技术相比,膜CO<sub>2</sub>吸收技术具有较低的分成本,在未来将具有良好的应用前景。

### 【参 考 文 献】

- [1] EIA Report. International Energy Outlook, 2010[EB/OL]. <http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- [2] 程序,梁近光,郑恒受,等.中国“产业沼气”的开发及其应用前景[J].农业工程学报,2010,26(5):1-6.  
Cheng Xu, Liang Jinguan, Zheng Hengshou, et al. Tapping of China's biogas industry and its perspective[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(5): 1-6. (in Chinese with English abstract)
- [3] Basu S, Khan A L, Cano-Odena A, et al. Membrane-based technologies for biogas separations[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(2): 750-768.
- [4] 庞云芝,李秀金.中国沼气产业化途径与关键技术[J].农业工程学报,2006,22(增刊1):53-57.  
Pang Yunzhi, Li Xiujin. Future development of biogas industrialization and key technologies in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2006, 22 (Supp.1): 53-57. (in Chinese with English abstract)
- [5] Rychkebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1633-1645.
- [6] Patterson T, Esteves S, Dinsdale R, et al. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK[J]. Energy Policy, 2011, 39(3): 1806-1816.
- [7] 梁素钰,王述洋,李二平,等.沼气制取车用天然气级燃料系统[J].农业工程学报,2009,25(6):210-213.  
Liang Suyu, Wang Shuyang, Li Erping, et al. Biogas refining system for obtaining vehicle fuel similar to natural gas[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(6): 210-213. (in Chinese with English abstract)
- [8] 周淑霞,董玉平,张玉林,等.基于Aspen HYSYS的沼气中CO<sub>2</sub>气体低温液化分离技术[J].农业机械学报,2011,42(8):111-116.  
Zhou Shuxia, Dong Yuping, Zhang Yulin, et al. Low temperature liquid separation technology of CO<sub>2</sub> from biogas based on Aspen HYSYS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42 (8): 111-116. (in Chinese with English abstract)
- [9] Makaruk A, Miltner M, Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the processes for the production of

- natural gas substitute[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 74(1): 83–92.
- [10] Yan S P, Fang M X, Zhang W F, et al. Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(5): 501–511.
- [11] Mansourizadeh A, Ismail A F. Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 38–53.
- [12] Boributh S, Assabumrungrat S, Laosiripojana N, et al. Effect of membrane module arrangement of gas-liquid membrane contacting process on CO<sub>2</sub> absorption performance: A modeling study[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372(1/2): 75–86.
- [13] Al-Marzouqi M, Marzouk S A M, El-Naas M. CO<sub>2</sub> removal from CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(7): 3600–3605.
- [14] Hedyat M, Soltanieh M, Mousavi S A. Simultaneous separation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from natural gas by hollow fiber membrane contactor using mixture of alkanolamines[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 377(1/2): 191–197.
- [15] Beggel F, Modigell M, Nowik I J, et al. A novel gas purification system for biologically produced gases[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2010, 18(Supp 1): S43–S50.
- [16] Yan S P, Fang M X, Luo Z Y, et al. Regeneration of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology: regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 515–523.
- [17] Simons K, Nijmeijer K, Mengers H, et al. Highly selective amino acid salt solutions as absorption liquid for CO<sub>2</sub> capture in gas-liquid membrane contactors[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(8): 939–947.
- [18] Lewis T, Faubel M, Winter B, et al. CO<sub>2</sub> capture in amine-based aqueous solution: role of the gas-solution interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(43): 10178–10181.
- [19] Atcharyawut S, Jiratananon R, Wang R. Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 304(1/2): 163–172.
- [20] Maiti A, Bourcier W L, Aines R D. Atomistic modeling of CO<sub>2</sub> capture in primary and tertiary amines-heat of absorption and density changes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 509(1/2/3): 25–28.
- [21] Hong S Y, Li M H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine+ triethanolamine[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(2): 257–266.
- [22] Vaidya P D, Kenig E Y. CO<sub>2</sub>-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies[J]. *Chemical Engineering Technology*, 2007, 30(11): 1467–1474.
- [23] deMontigny D, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Parametric studies of carbon dioxide absorption into highly concentrated monoethanolamine solutions[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2001, 79(1): 137–142.
- [24] Abouddheir A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A, et al. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(23/24): 5195–5210.
- [25] Delgado J A, Uguina M A, Sotelo J L, et al. Simulation of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous DEA using a hollow fiber membrane contactor: evaluation of contactor performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2/3): 396–405.
- [26] Alie C, Backham L, Croiset E, et al. Simulation of CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(3): 475–487.
- [27] Snijder E D, te Riele M J M, Versteeg G F, et al. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1993, 38(3): 475–480.
- [28] Dang H Y, Rochelle G T. CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water[J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(2): 337–357.
- [29] Zhang Y H, Wang R, Liang D T, et al. Modeling and experimental study of CO<sub>2</sub> absorption in a hollow fiber membrane contactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1/2): 301–310.
- [30] Abu-Zahra M R M, Schneiders L H J, Niederer J P M, et al. CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1(1): 37–46.
- [31] Yan S P, Fang M X, Wang Z, et al. Economic analysis of CO<sub>2</sub> separation from coal-fired flue gas by chemical absorption and membrane absorption technologies in China[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1878–1885.
- [32] Chen P, Overholt A, Rutledge B, et al. Economic assessment of biogas and biomethane production from manure[R]. USA: Calstart, 2010.
- [33] de Hullu J, Maassen J I W, Shazad S, et al. Comparing different biogas upgrading techniques[R]. Netherlands: Eindhoven University of Technology, 2008.



## CO<sub>2</sub> removal from biogas by using membrane absorption technology

Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Ai Ping, Wang Yuanyuan, Zhang Yanlin

(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to integrate the unique advantages of chemical absorption technology and membrane separation technology used to capture CO<sub>2</sub> from biogas, membrane CO<sub>2</sub> absorption technology was put forward in this study. Based on the CH<sub>4</sub> volume fraction in the treated gas, CO<sub>2</sub> mass transfer rate of absorption and energy consumption factor, CO<sub>2</sub> removal performances from the simulated biogas by monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA) were experimented by using hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane contactor as CO<sub>2</sub> absorber. Results showed that CO<sub>2</sub> can be successfully captured from biogas by using membrane CO<sub>2</sub> absorption technology. And when MEA was selected to act as CO<sub>2</sub> absorbent and biogas flow rate was 120 L/h, CH<sub>4</sub> volume fraction can be increased from 60% to up to 97.8%. But CO<sub>2</sub> mass transfer rate of absorption can reach the maximum, approximate 18.03 mol/(m<sup>2</sup>·h) by adopting 300 L/h biogas flow rate. In addition, CO<sub>2</sub> removal performance of these three absorbents can be ranked as: MEA>DEA>TEA. The operating conditions were also optimized on the basis of the calculation of regeneration energy consumption factor, where 0.175-0.2 mol/mol lean CO<sub>2</sub> loading should be recommended for MEA, and 16.7 L/L gas-liquid ratio may be suitable for DEA. Finally, an economic analysis of CO<sub>2</sub> removal from biogas by using membrane absorption process was also put forward in this study. The results showed that the cost of CO<sub>2</sub> captured is relatively lower, and when the biogas production increases from 1 000 to 12 000 m<sup>3</sup>/d, CO<sub>2</sub> removal cost can be reduced by about 78.6% to 0.5 Yuan/m<sup>3</sup> of biogas. The results can provide references for selection of biogas upgrading technology with high efficiency.

**Key words:** biogas, purification, economic analysis, absorbent, CO<sub>2</sub>, hollow fiber membrane

# 利用膜吸收技术分离沼气中CO<sub>2</sub>

作者: [晏水平](#), [陈竞翔](#), [艾平](#), [王媛媛](#), [张衍林](#), [Yan Shuiping](#), [Chen Jing'ao](#), [Ai Ping](#),  
[Wang Yuanyuan](#), [Zhang Yanlin](#)  
作者单位: [华中农业大学工学院](#), 武汉, 430070  
刊名: [农业工程学报](#)     
英文刊名: [Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering](#)  
年, 卷(期): 2012, 28(11)

## 参考文献(33条)

1. [EIA Report International Energy Outlook 2010](#)
2. [程序;梁近光;郑恒受 中国“产业沼气”的开发及其应用前景\[期刊论文\]-农业工程学报 2010\(05\)](#)
3. [Basu S;Khan A L;Cano-Odena A Membrane-based technologies for biogas separations\[外文期刊\] 2010\(02\)](#)
4. [庞云芝;李秀金 中国沼气产业化途径与关键技术 2006\(增刊1\)](#)
5. [Rychkebosch E;Drouillon M;Vervaeren H Techniques for transformation of biogas to biomethane 2011\(05\)](#)
6. [Patterson T;Esteves S;Dinsdale R An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK\[外文期刊\] 2011\(03\)](#)
7. [梁素钰;王述洋;李二平 沼气制取车用天然气级燃料系统\[期刊论文\]-农业工程学报 2009\(06\)](#)
8. [周淑霞;董玉平;张玉林 基于Aspen HYSYS的沼气中CO<sub>2</sub>气体低温液化分离技术\[期刊论文\]-农业机械学报 2011\(08\)](#)
9. [Makaruk A;Miltner M;Harasek M Membrane biogas upgrading processes for the processes for the production of natural gas substitute\[外文期刊\] 2010\(01\)](#)
10. [Yan S P;Fang M X;Zhang W F Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting\[外文期刊\] 2007\(05\)](#)
11. [Mansourizadeh A;Ismail A F Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture:A review 2009\(1/2/3\)](#)
12. [Boributh S;Assabumrungrat S;Laosiripojana N Effect of membrane module arrangement of gas-liquid membrane contacting process on CO<sub>2</sub> absorption performance:A modeling study 2011\(1/2\)](#)
13. [Al-Marzouqi M;Marzouk S A M;El-Naas M CO<sub>2</sub> removal from CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes\[外文期刊\] 2009\(07\)](#)
14. [Hedyat M;Soltanieh M;Mousavi S A Simultaneous separation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from natural gas by hollow fiber membrane contactor using mixture of alkanolamines 2011\(1/2\)](#)
15. [Beggel F;Modigell M;Nowik I J A novel gas purification system for biologically produced gases 2010\(Supp 1\)](#)
16. [Yan S P;Fang M X;Luo Z Y Regeneration of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology:regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent\[外文期刊\] 2009\(01\)](#)
17. [Simons K;Nijmeijer K;Mengers H Highly selective amino acid salt solutions as absorption liquid for CO<sub>2</sub> capture in gas-liquid membrane contactors\[外文期刊\] 2010\(08\)](#)
18. [Lewis T;Faubel M;Winter B CO<sub>2</sub> capture in aminebased aqueous solution:role of the gas-solution](#)

[interface](#)[外文期刊] 2011(43)

19. [Atchariyawut S;Jiraratananon R;Wang R Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contactors](#)[外文期刊] 2007(1/2)
20. [Maiti A;Bourcier W L;Aines R D Atomistic modeling of CO<sub>2</sub> capture in primary and tertiary amines-heat of absorption and density changes](#) 2011(1/2/3)
21. [Hong S Y;Li M H Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine+ triethanolamine](#) 2002(02)
22. [Vaidya P D;Kenig E Y CO<sub>2</sub>-alkanolamine reaction kinetics:a review of recent studies](#)[外文期刊] 2007(11)
23. [deMontigny D;Tontiwachwuthikul P;Chakma A Parametric studies of carbon dioxide absorption into highly concentrated monoethanolamine solutions](#)[外文期刊] 2001(01)
24. [Abouddheir A;Tontiwachwuthikul P;Chakma A Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions](#)[外文期刊] 2003(23/24)
25. [Delgado J A;Uguina M A;Sotelo J L Simulation of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous DEA using a hollow fiber membrane contactor:evaluation of contactor performance](#)[外文期刊] 2009(2/3)
26. [Alie C;Backham L;Croiset E Simulation of CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing:a flowsheet decomposition method](#) 2005(03)
27. [Snijder E D;te Riele M J M;Versteeg G F Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions](#)[外文期刊] 1993(03)
28. [Dang H Y;Rochelle G T CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water](#)[外文期刊] 2003(02)
29. [Zhang Y H;Wang R;Liang D T Modeling and experimental study of CO<sub>2</sub> absorption in a hollow fiber membrane contactor](#)[外文期刊] 2006(1/2)
30. [Abu-Zahra M R M;Schneiders L H J;Niederer J P M CO<sub>2</sub> capture from power plants:Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine](#)[外文期刊] 2007(01)
31. [Yan S P;Fang M X;Wang Z Economic analysis of CO<sub>2</sub> separation from coal-fired flue gas by chemical absorption and membrane absorption technologies in China](#) 2011
32. [Chen P;Overholt A;Rutledge B Economic assessment of biogas and biomethane production from manure](#) 2010
33. [de Hullu J;Maassen J I W;Shazad S Comparing different biogas upgrading techniques](#) 2008

引用本文格式: [晏水平, 陈竞翱, 艾平, 王媛媛, 张衍林, Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Ai Ping, Wang Yuanyuan, Zhang Yanlin 利用膜吸收技术分离沼气中CO<sub>2</sub>](#)[期刊论文]-[农业工程学报](#) 2012(11)