

沼气同时脱硫脱碳过程模拟

马士魁¹, 胡万鹏² (1. 安徽省阜阳市环境保护监测站, 安徽阜阳 236033; 2. 嘉兴学院化学工程研究所, 浙江嘉兴 314001)

摘要 [目的]模拟沼气同时脱硫脱碳过程模型的建立。[方法]采用 Aspen 流程模拟软件建立了沼气同时脱硫脱碳的过程模型, 以此为基准考察了吸收剂流量、浓度、温度和塔器的操作压力、塔板数等因素对脱除效率的影响。[结果]吸收剂 MDEA 的体积流量和浓度对沼气中 H₂S 和 CO₂ 的脱除率有直接的影响; 考虑到脱除成本, 采用相对较低的 MDEA 浓度, 最佳质量分数为 10% 左右; 温度升高, 吸收速率降低, 低温更有利于吸收脱碳操作。增加吸收塔的操作压力能够提高 H₂S 和 CO₂ 的脱除率, 对 H₂S 具有较高的选择性; 对于含硫量偏高的沼气, 增加操作压力, 有助于提高处理效果。吸收塔板数对脱硫脱碳效果的影响不明显, 一般采取 11 块板左右能够达到分离要求。[结论]该模拟结果对工业规模的吸收塔的设计和运行具有参考意义。

关键词 沼气; 脱硫脱碳; 过程模拟

中图分类号 S216.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2012)25-12594-02

Simulation of Simultaneous Desulfurization and Decarbonization Process from Biogas

MA Shi-kui et al (Fuyang Municipal Environmental Protection and Monitoring Station, Fuyang, Anhui 236033)

Abstract [Objective] To establish a simulation model of simultaneous desulfurization and decarbonization from biogas. [Method] Based on Aspen process simulation software, a simultaneous desulfurization and decarbonization model was established, based on which the impact of absorbent flow, concentration, temperature as well as the pressure and stage number of towers on the removal rate was studied. [Result] The absorbent volume and concentration of MDEA had direct effect on the removal of H₂S and CO₂ in biogas. Considering the cost of absorption process, low concentration of MDEA solution was selected, about 10%. The absorption rate decreased with the increasing temperature, low temperature was better for the absorption process. Increasing the operation pressure will raise the absorption rate of H₂S and CO₂, and show high selectivity for H₂S. To deal with high content of sulfur biogas, the increasing of operation pressure help to improve the process effect. The number of stages showed insignificant impact on the absorption results, generally 11 plates were selected to meet the purification requirement. [Conclusion] The simulation results provide references for the design and operation of industrial scale absorber.

Key words Biogas; Desulfurization and decarbonization; Absorption simulation

沼气是有机物在厌氧条件下经微生物的发酵作用生产的一种可燃性混合气体, 其主要成分是甲烷和二氧化碳 (CO₂), 此外还有少量氢 (H₂)、氮气 (N₂)、一氧化碳 (CO)、硫化氢 (H₂S) 和氨 (NH₃) 等, CO₂ 的含量在 25% ~ 40%^[1]。沼气中 H₂S 的浓度受发酵原料或发酵工艺的影响, 其含量变化很大, 一般在 0.8 ~ 14.5 g/m³, 这一数值已经超出了国家标准, 因此在使用沼气前, 必须首先对沼气进行脱硫处理。

在潮湿的环境下, H₂S 表现出酸性, 对管道、燃烧器以及其他金属设备、仪器仪表等造成腐蚀; H₂S 燃烧生成的 SO₂, 遇水生成酸, 污染环境, 对金属特别是有色金属发生强烈腐蚀, 腐蚀沼气发动机等以沼气作为燃料的机械之零部件, 加快发动机零件的磨损。沼气同时脱硫脱碳对于现代工农业都具有较强的工程应用价值, 这一技术对于减少碳排放、显著提高沼气的品质有积极作用。达到天然气质量标准的沼气有望进入城市燃气管网, 或汽车加气站作为车用燃料。笔者使用 Aspen 流程模拟软件对脱硫脱碳过程进行建模, 考察沼气含硫量、含碳量以及脱硫剂流率、操作温度、操作压力对脱除率的影响, 为进一步优化脱硫操作、设计脱硫塔设备提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 研究方法 吸收剂采用 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 水溶液取代甲基乙醇胺 (MEA) 水溶液, 是考虑到热力学方面 MDEA 吸收过程的低热量^[2]。一般认为, 超过 10

g/m³ 时, 先采用湿法对硫化氢进行粗脱, 再用氧化铁干法进行精脱^[3]。湿法脱硫技术中, 大部分使用的是 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 水溶液。考虑到解吸过程的能耗, 应尽可能减少吸收液的用量, 因此在模拟中吸收塔类型选定为板式塔。由于 MDEA 呈碱性, 与 H₂S 和 CO₂ 2 种酸性气体的反应速度较快, 同时考虑到过多的塔板数会导致塔器的压降增加, 因此塔板数不需要设置过多, 建模过程中设置塔板数为 11 块。为了强化吸收塔的传质效果, 选择泡罩塔。液体在塔板上的流动类型为单溢流, 塔板间距为 0.6 m, 操作压力 1.2 MPa。模拟过程选取沼气流量 6 000 m³/h, 组分含量为 CH₄ 60% (v/v)、CO₂ 30% (v/v)、H₂S 0.9% (v/v)、N₂ 9.1% (v/v), MDEA 吸收液流量 45 m³/h, 沼气进口温度 10 ~ 45 °C。

由于 Aspen Plus 软件的数据库中内置了相关的离子方程式及动力学参数, 可以通过专家系统 Elec Wizard 快速建立脱硫脱碳过程的离子反应网络 (表 1)。孙剑等对醇胺吸收 H₂S 和 CO₂ 气体的 ElecNRTL 热力学模型进行计算与测定, 发现计算值与实验值符合很好, 模型可以用于实际脱硫和脱碳体系的估算, 同时发现采用混合醇胺脱硫具有较好的脱硫效率和选择性^[4]。

表 1 MDEA-H₂O-H₂S-CO₂ 体系中各反应的平衡常数

反应式	lnK = A + B/T + ClnT + DT			
	A	B	C	D
2H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + OH ⁻	132.899 0	-13 445.90	-22.477 3	0
H ₂ O + MDEAH ⁺ ↔ H ₃ O ⁺ + MDEA	-9.416 5	-4 234.98	0	0
H ₂ S + H ₂ O ↔ HS ⁻ + H ₃ O ⁺	214.582 0	-12 995.40	-33.547 1	0
HS ⁻ + H ₂ O ↔ S ²⁻ + H ₃ O ⁺	-9.742 0	-8 585.47	0	0
CO ₂ + H ₂ O ↔ HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	231.465 4	-12 092.10	-36.781 6	0
HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ↔ CO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺	216.050 4	-12 431.70	-35.481 9	0

作者简介 马士魁 (1970 -), 男, 安徽阜阳人, 工程师, 从事环境监测工作, E-mail: msk1508@sina.com。

收稿日期 2012-05-07

1.2 吸收过程建模 参考前人的研究^[5-7],吸收模拟采用 Radfrac 模块系列下的 ABS 模块,含硫含碳沼气从塔底进入, MDEA 吸收液从塔顶喷淋而下,净化后的气体从塔顶排出,吸收了 H₂S 和 CO₂ 的吸收液从塔底排出流向解析塔(图 1)。物流、物性参数和塔器的相关参数按照上述情况输入,以气体中 H₂S 和 CO₂ 的脱除率为考察目标,脱除率 = $\frac{\text{进气中 H}_2\text{S 含量} - \text{出塔气体中 H}_2\text{S 含量}}{\text{进气中 H}_2\text{S 含量}} \times 100\%$ 。为了方便模拟计算,对气体组成等进行了简化,如把有机硫计入 H₂S 含量中。

2 结果与分析

2.1 吸收剂体积流量和浓度对脱除率的影响 由图 2 可见,随着吸收液进料体积流量增加,吸收率逐渐增大;随着 MDEA 溶液浓度的增加, H₂S 和 CO₂ 的吸收率逐渐增大,但增大幅度逐渐变小。增大体积流量或吸收液浓度,提高了气

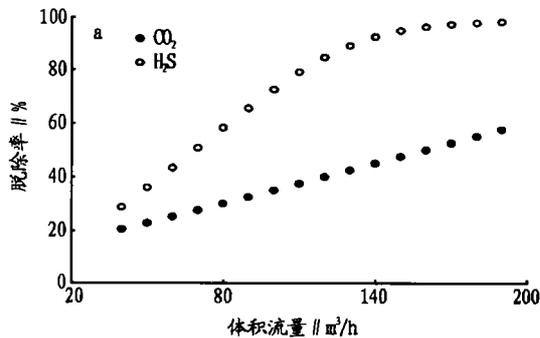


图 2 吸收剂体积流量(a)和浓度(b)对脱除率的影响

2.2 吸收液温度对脱除率的影响 由图 3 可见,吸收液温度的升高对 H₂S 的脱除效果影响并不明显。脱碳效果随着温度的升高而减弱,由 10 °C 的 47.0% 降低至 50 °C 的 25.5%。考虑到 MDEA 吸收 H₂S 和 CO₂ 的过程是一个放热过程,故低温更有利于吸收。相对于改变干气的温度,改变吸收液温度对吸收效率的影响更明显,更有利于工业装置的操作。

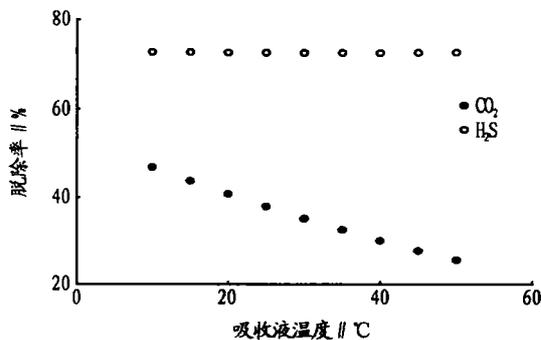


图 3 吸收液温度对脱除率的影响

2.3 吸收塔操作压力对脱除率的影响 随着操作压力的提高, H₂S 和 CO₂ 的脱除率均有不同程度的提高, H₂S 脱除效果比 CO₂ 更明显(图 4a)。这一情况可以解释为二者作为亨利组分,溶解度与操作压力成线性关系, H₂S 的酸性更适合于 MDEA 碱性水溶液的吸收。但随着操作压力的不断增加,

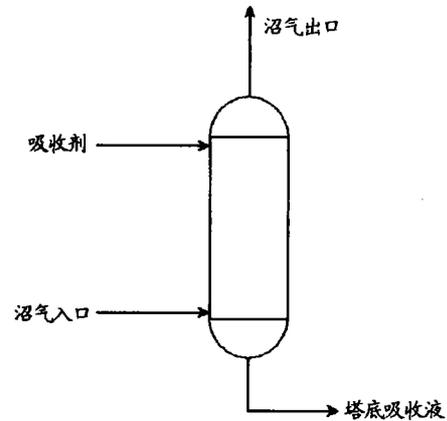
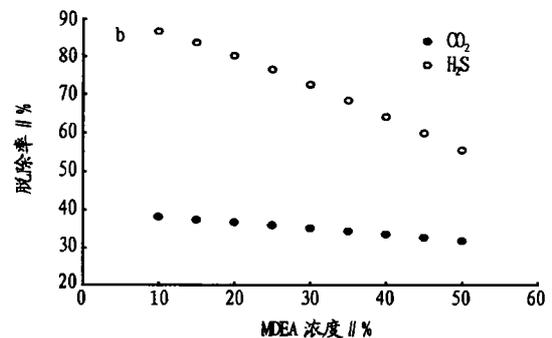


图 1 吸收塔模型

体中吸收组分与吸收液中组分的平衡推动力。考虑到脱除成本,采用相对较低的 MDEA 浓度,最佳质量分数为 10% 左右。



吸收率增加的幅度变小,所以应根据净化度的要求和吸收塔的设计条件等原因选择适当的吸收塔压力。

2.4 吸收塔塔板数对脱除率的影响 由图 4b 可见,在吸收液流量不变的情况下,吸收率随塔板数增多逐渐增大,但增大幅度越来越小。以质量分数为 10% 为例,当塔板数为 3 时, H₂S 和 CO₂ 的吸收率分别为 63.67% 和 40.60%;随着塔板数的增多,吸收率开始迅速增大,但增大幅度越来越小;当塔板数为 10 时, H₂S 吸收率达 72.20%;当塔板数超过 10 之后,较多的塔板数对脱出率的影响不大,决定采用 11 块左右塔板进行模拟计算。

3 结论

建立了湿法同时脱除沼气中 H₂S 和 CO₂ 的 Aspen 流程模型,考察相关因素对脱除效率的影响,结果发现,吸收剂 MDEA 的体积流量和浓度对沼气中 H₂S 和 CO₂ 的脱除率有直接的影响;考虑到脱除成本,采用相对较低的 MDEA 浓度,最佳质量分数为 10% 左右;温度升高,吸收速率降低,低温更有利于吸收脱碳操作。增加吸收塔的操作压力能够提高 H₂S 和 CO₂ 的脱除率,对 H₂S 具有较高的选择性;对于含硫量偏高的沼气,增加操作压力,有助于提高处理效果。吸收塔板数对脱硫脱碳效果的影响不明显,一般采取 11 块板左右能够达到分离要求。

(下转第 12618 页)

根系较大的水生植物以及与之呼应的高大草本植物,在营造驳岸景观的同时达到保持水土的效果。驳岸景观配置以挺水植物为主,水体水域开阔处以低矮水生植物为主,反之,以高大水生植物为主。

水体边缘是水面和堤岸的分界线,也是硬体—软体的过渡,合理配置能营造水体周围的唯美效果,开阔水体视域,掩盖水体两岸人工留下的痕迹,营造疏密有致、高低错落的自然水体的驳岸景观,避免等距式种植或同一水平线种植。因此,在驳岸景观配置中,在植物株型、个体大小、色彩等方面都要注意相互呼应。

4 水生植物的价值

4.1 景观价值 水生植物景观能够给人一种清新、舒畅的感觉,它不仅可以观叶、品姿、赏花,还能欣赏映照在水中的倒影,令人浮想联翩。通过不同种类水生植物在水域中的合理布局,形成了水波涟漪、莲荷片片、鸟语花香、色彩缤纷的优美而独特的水生植物群落景观。另外,水生植物也是营造野趣的上好材料,在河岸密植芦苇林,大片的香蒲、水葱、浮萍,能使水景野趣横生^[7]。同时,不同形态和色彩的水生植物会营造出水景意境,浮水的睡莲、挺水的荷花经常被古人用诗词赞美,含义深邃,如“清水出芙蓉,天然去雕饰”的荷花能用它独特的气质,让人体验一份心灵的宁静,对陶冶情操、提高情趣具有积极意义。

4.2 生态价值 水生植物不仅观赏价值高,还有积极的生态学意义,如有效缓解“热岛效应”,增加空气湿度,改善生态环境和空气质量,在防止水体富营养化和黑臭,过滤毒物杂质和吸收重金属,促进水生态系统的生物地球化学循环等方面也具有积极的作用^[8]。水生植物在成都市活水公园和燕岭工业园人工湿地的应用,也充分体现了将景观理念与生态净化相结合的双重价值。

5 结语

近年来,水生植物的合理布局已成为水质生物净化系统和水生态修复的重要组成部分,也是园林水景、湿地景观的重要造景元素。在水生植物的利用上,建议应遵循多选用乡土水生植物再现自然的原则,丰富景观配置手法,以减少养护负担,满足所需视觉效果,发挥水生植物的生态功能,把周围环境与水生植物的特点、特征、特色相结合,充分彰显水生植物在景观配置当中的生态美、科学美、文化美和艺术美^[9]。

今后的园林水景设计风格将进一步向多元化发展,建筑与环境将更有机结合,建筑与环境元素之间的界限将弱化,形成相互交融对话的格局。园景向自然、历史文化以及人性复归。人文因素、文化主题和地域性特色将会逐步得到更多体现,生态学原理也将用于提高和改善自净能力,绿色思想体系指导下的高科技运用亦将逐步加强。

参考文献

- [1] 罗福昌. 长江流域水生植物在景观行业的应用[J]. 中国园艺文摘, 2010(4): 89-90.
- [2] 安琪. 深圳洪湖公园水生植物的配置[J]. 河北林果研究, 2011, 26(2): 214-216.
- [3] 吴云荣, 杜娟. 水生植物在成都市活水公园中的应用研究[J]. 北方园艺, 2010(10): 117-120.
- [4] 但新球, 吴后建, 但维宇, 等. 湿地公园生态设计: 基本理念与应用[J]. 中南林业调查规划, 2011, 30(2): 44-47.
- [5] 黄传章. 水生植物在工业园人工湿地中的应用——以燕岭湿地为例[J]. 农业科技与信息(现代园林), 2011(4): 69-71.
- [6] 何麟. 水生植物在静态水景设计中的应用[J]. 现代农业科技, 2011(3): 242, 248.
- [7] 罗绍松, 曾黎明. 水生植物在南宁市园林景观中的应用研究[J]. 农业研究与应用, 2011(4): 78-81.
- [8] 徐洪文, 卢妍. 水生植物在水生态修复中的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(3): 413-416.
- [9] 龙鹏飞, 潘远智, 余欢, 等. 成都洗花溪湿地公园景观生态设计探究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(27): 15218-15220, 15223.

(上接第 12595 页)

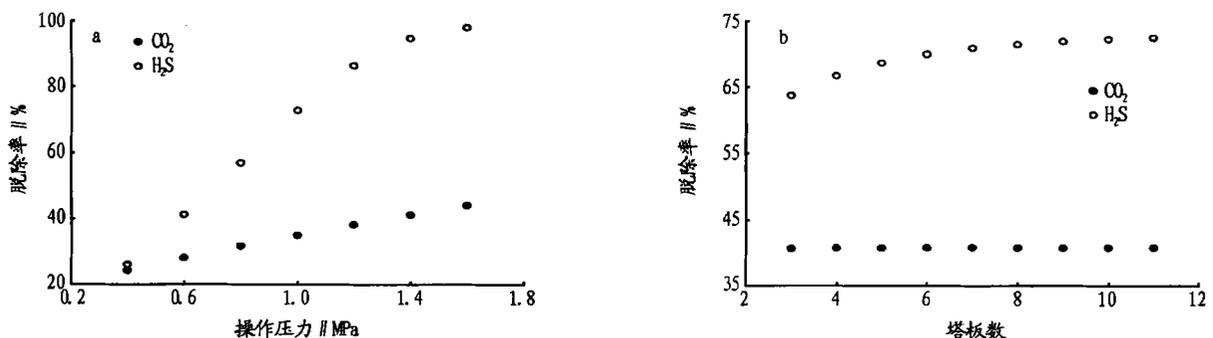


图4 吸收塔操作压力(a)和塔板数(b)对脱除率的影响

参考文献

- [1] 周孟津, 张榕林. 沼气实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] ZHANG Y, CHEN C C. Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 163-175.
- [3] 张全国. 沼气技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] 孙剑, 夏剑忠, 施云海. MDEA-MEA 混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(3): 279-283.
- [5] 李庆领, 陈海龙. 操作参数对 MEA 法捕集 CO₂ 吸收过程的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2010, 41(5): 585-588.
- [6] 王智力, 金浩. N-甲基乙醇胺溶液对 H₂S 和 CO₂ 的吸收模拟[J]. 化学工程, 2010, 38(6): 5-9.
- [7] 陈茂兵, 孙克勤. ASPEN PLUS 软件在氨法烟气脱硫模拟中的应用[J]. 电力环境保护, 2009, 25(4): 30-32.

作者: [马士魁](#), [胡万鹏](#)

作者单位: [马士魁\(安徽省阜阳市环境保护监测站, 安徽阜阳, 236033\)](#), [胡万鹏\(嘉兴学院化学工程研究所, 浙江嘉兴, 314001\)](#)

刊名: [安徽农业科学](#) 

英文刊名: [Journal of Anhui Agricultural Sciences](#)

年, 卷(期): 2012, 40(25)

参考文献(7条)

1. [周孟津;张榕林](#) [沼气实用技术](#) 2009
2. [ZHANG Y;CHEN C C](#) [Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model](#) 2011
3. [张全国](#) [沼气技术及其应用](#) 2008
4. [孙剑;夏剑忠;施云海](#) [MDEA-MEA混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算\[期刊论文\]-化学反应工程与工艺](#) 2007(03)
5. [李庆领;陈海龙](#) [操作参数对MEA法捕集CO₂吸收过程的影响研究\[期刊论文\]-太原理工大学学报](#) 2010(05)
6. [王智力;金浩](#) [N-甲基二乙醇胺溶液对H₂S和CO₂的吸收模拟\[期刊论文\]-化学工程](#) 2010(06)
7. [陈茂兵;孙克勤](#) [ASPEN PLUS软件在氨法烟气脱硫模拟中的应用\[期刊论文\]-电力环境保护](#) 2009(04)

引用本文格式: [马士魁](#). [胡万鹏](#) [沼气同时脱硫脱碳过程模拟\[期刊论文\]-安徽农业科学](#) 2012(25)