

碳酸丙烯酯脱除沼气中 CO_2 工艺分析

薛君昭^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室; 2. 城市油气输配技术北京市重点实验室)

摘 要 沼气是清洁的可再生能源,但含碳量较高,不满足管输要求。通过 HYSYS 软件应用 SRK 方程对碳酸丙烯酯脱碳流程进行模拟分析,考察吸收气液比、吸收压力、气提气液比、碳酸丙烯酯贫液进料温度、预处理沼气的进料温度、吸收塔板数对脱碳效果的影响;净化气中 CO_2 的含量随着吸收气液比的增大逐渐增大,脱碳率随之减小,但吸收气液比在 10~30 时,净化气中的 CO_2 含量变化不大;随着吸收塔板数的增加,净化气中的 CO_2 摩尔含量逐渐减小,脱碳率逐渐上升,当塔板数小于 10 时,脱碳效果明显,当塔板数超过 10 时,对脱碳效果影响较小。

关键词 沼气; 碳酸丙烯酯; 脱碳; 工艺分析

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.04.009

文章编号: 1005-3158(2015)04-0027-04

0 引 言

据统计,目前全球的煤炭、天然气和石油的储量分别可用 90 年、63 年和 92 年^[1]。针对化石能源逐渐枯竭的状况,欧美等发达国家分别启动实施化石能源的换代计划,发展沼气等生物质能源是其重要组成部分。沼气是将一些有机物,在一定的酸度、温度和湿度条件下,经过微生物的隔离发酵产生的混合气体^[2]。沼气技术可将有机废弃物转化为高品质能源^[3]。沼气作为一种清洁的可再生能源,其成分与天然气比较接近,能够替代天然气。沼气在控制温室气体排放、节能减排、绿色环保和实现可持续发展等方面优势明显^[4]。

沼气成分中除 CH_4 外,主要是 CO_2 气体和其他一些微量气体杂质,需要相关的工艺来脱去其中杂质^[5]。

沼气在进行提纯之前要先进行预处理^[6],经预处理后的气体成分主要是 CO_2 、 CH_4 和 N_2 等混合气体。混合气体经过净化分离之后,对纯净的沼气进行输送和存储。目前碳酸丙烯酯脱碳比较成熟^[7],本文利用 HYSYS 软件选用 SRK 方程来模拟碳酸丙烯酯对沼气的脱碳过程。

1 工艺流程和模拟条件

1.1 流程简述

在聂红^[8]等人提出的碳酸丙烯酯脱碳流程基础上进行一定调整,流程如图 1 所示。经过预处理的沼气首先经过分离器 1 脱除杂质固体和水,之后从吸收塔的塔底进入吸收塔,与从塔顶进入吸收塔的碳酸丙烯酯贫液进行逆向接触,在接触的过程中沼气当中的 CO_2

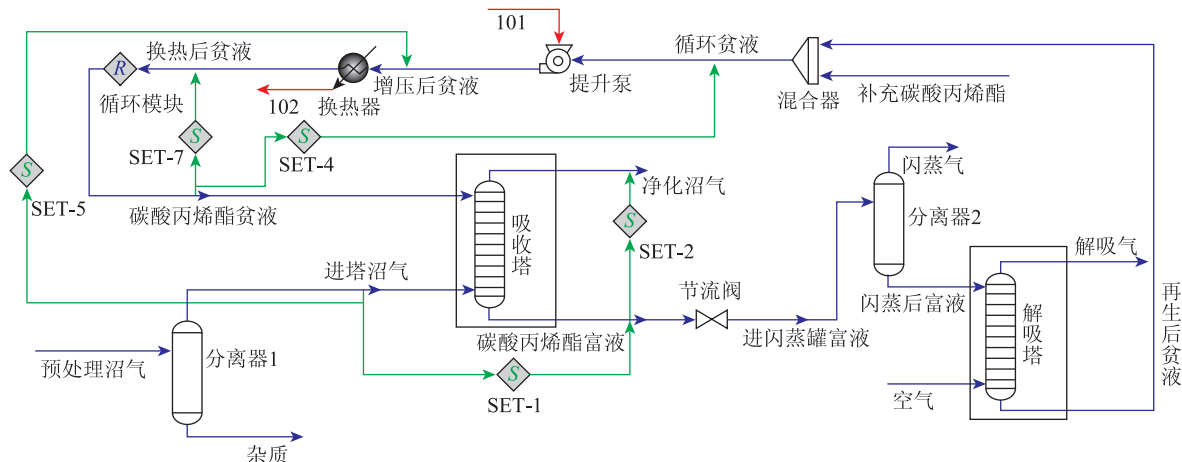


图 1 碳酸丙烯酯脱碳工艺流程

溶解于碳酸丙烯酯溶液当中。经过脱碳之后的净化沼气从吸收塔的塔顶流出,碳酸丙烯酯富液从塔底流出经过节流阀降压至 0.36 MPa,进入分离器 2 进行气液分离。从分离器 2 塔底出来的闪蒸后富液从气提再生塔的顶部进入,与从气提再生塔顶部进入的空气进行逆向接触进行再生。再生后的碳酸丙烯酯贫液进入混合器与补充的碳酸丙烯酯混合后依次通过提升泵和换热器,最终从吸收塔顶部进入吸收塔完成循环。

1.2 模拟条件

模拟所用的预处理沼气气质组成如表 1 所示,模拟流程选用 SRK 状态方程。

表 1 预处理沼气的组成

组分	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
摩尔含量	0.70	0.25	0.02	0.02	0.01

2 模拟分析

净化的沼气中 CO₂ 的含量和脱碳率是判别工艺优劣性的主要指标。根据 GB 17820—2012《天然气》的规定,沼气的含碳率需要 $\leq 3\%$ 才能进入长输管网或城市燃气管网;如果要将沼气进行液化存储,那么含碳率的要求更低^[9],体积分数需 $<0.005\%$ ^[10]。碳酸丙烯酯脱碳与传统的 MDEA 法脱碳相比,不需要重沸器,节省能量,并且能达到进入管网乃至液化的含碳量的要求^[11]。在本次模拟过程中对流程的各个相关性参数作敏感性分析,在保证整个流程收敛的情况下观察相关参数变化对脱碳效果的影响。

2.1 吸收气液比的影响

本组模拟条件:吸收塔压力 1 700 kPa,碳酸丙烯酯贫液温度为 30℃,预处理沼气进料温度 30℃,气提气液比为 8,吸收塔板数为 10。固定碳酸丙烯酯贫液的流量,调节预处理沼气的流量,分析对净化气 CO₂ 摩尔含量和脱碳率的影响,结果见图 2。

如图 2 所示,净化气中 CO₂ 摩尔含量随着气液比的增大有逐渐增大的趋势,脱碳率随之减小。但是在气液比 10~30 时,净化气中 CO₂ 摩尔含量变化不大,脱碳率高,效果好。能都达到管输乃至液化要求。若气液比大于 40,随着气液比的增加,净化气中 CO₂ 含量明显增大,脱碳率下降明显,并且超过管输规范要求的含碳量。主要原因是接触时间的影响,随着气液比的增大,预处理沼气的流量增大,气体在吸收塔内停留的时间就会减少,吸收剂和气体的接触时间随之减少,碳酸丙烯酯溶液不足以充分吸收沼气中的 CO₂。

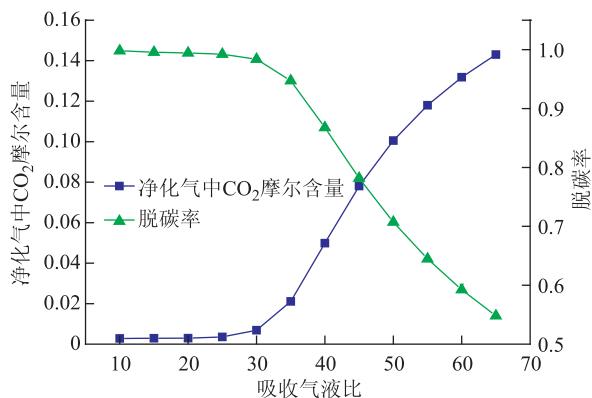


图 2 吸收气液比的影响

2.2 吸收压力的影响

本组模拟条件:碳酸丙烯酯进料温度 30℃,预处理沼气进料温度 30℃,吸收气液比 45,气提气液比 8,吸收塔板数 10。调整吸收塔的压力,分析吸收压力的变化对净化气 CO₂ 含量和脱碳率的影响,结果见图 3。

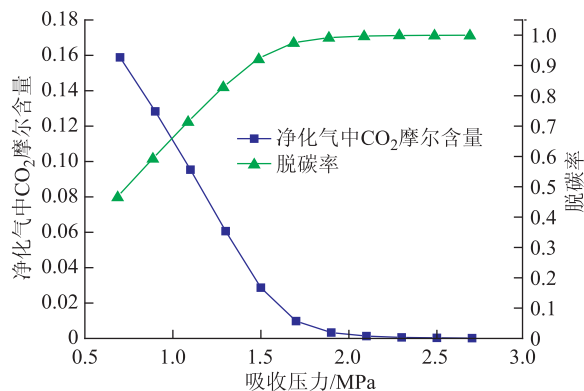


图 3 吸收压力的影响

如图 3 所示,净化气中 CO₂ 摩尔含量随着吸收压力的增大逐渐减小,脱碳率随之增大。在 0.7~1.7 MPa 变化明显,在 1.7~2.7 MPa 变化不大,趋于稳定。当进料压力大于 1.7 MPa 时,净化气的 CO₂ 含量能达到 2% 以下,脱碳率可达 95% 以上。主要原因是进料压力增大,相应的 CO₂ 的分压也逐渐增大,吸收过程的推动力增大。根据亨利定律,温度一定,溶解度系数不变。进料压力增大,预处理沼气中的 CO₂ 的分压增大,那么其在碳酸丙烯酯溶液中的溶解度就会增大。

2.3 气提气液比影响

本组模拟条件:吸收塔压力 1.7 MPa,碳酸丙烯酯进料温度 30℃,预处理沼气进料温度 30℃,吸收气液比 45,吸收塔板数 10。调整空气的进料流量,分析气提气液比的变化对净化气 CO₂ 含量和脱碳率的影响,结果见图 4。

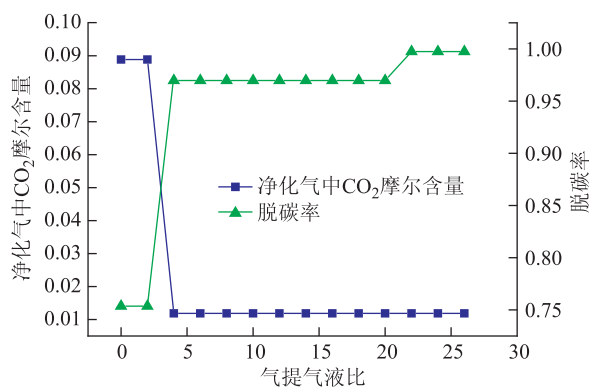


图4 气提气液比的影响

如图4所示,当气提气液比大于4时,随着气提气液比增大,净化气 CO_2 的摩尔含量和脱碳率基本不变,维持在一个稳定的水平,并且能够满足管输要求。一旦气提气液比低于3,净化气的 CO_2 含量就会阶跃式的增加,脱碳率迅速下降,不能满足管输含碳量的要求。作为吸收过程的逆过程,解吸过程同样通过气液两相的接触进行传质,加大气液比利于溶液再生。但气提气液比过大也会造成溶剂损失,并且会加大能耗。

2.4 碳酸丙烯酯贫液进料温度影响

本组模拟条件:吸收塔压力 1.7 MPa,预处理沼气进料温度 30°C ,吸收气液比 45,气提气液比 8,吸收塔板数 10。调整碳酸丙烯酯贫液的进料温度,分析碳酸丙烯酯贫液进料温度的变化对净化气中 CO_2 摩尔含量和脱碳率的影响,结果见图5。

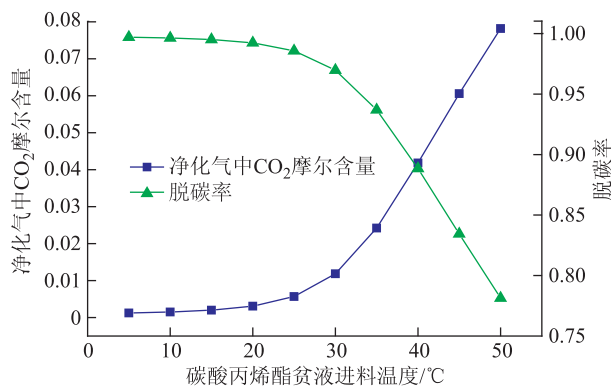


图5 碳酸丙烯酯贫液进料温度影响

如图5所示,随着贫液进料温度的上升,净化气中的 CO_2 含量逐渐增大,脱碳率逐渐下降。在 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 变化缓慢,在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 变化较快。其主要原因在于随着碳酸丙烯酯温度的上升, CO_2 在其中的溶解度会逐渐下降,最终导致脱碳效果不够理想。

2.5 预处理沼气进料温度影响

本组模拟条件:吸收塔压力 1.7 MPa,碳酸丙烯

酯进料温度 30°C ,吸收气液比 45,气提气液比为 8,吸收塔板数 10。调整预处理沼气进料温度,分析进料温度变化对净化气 CO_2 含量和脱碳率的影响,结果见图6。

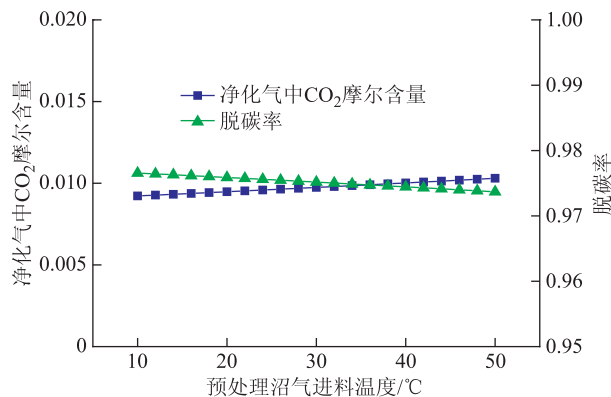


图6 预处理沼气进料温度影响

如图6所示,随着进料温度的增大,净化气中的 CO_2 摩尔含量略有上升,脱碳率略有下降,变化幅度都非常小。此种工况下仍然能够达到规范的含碳量要求。其原因与改变碳酸丙烯酯贫液温度的原因相似,但不如改变碳酸丙烯酯贫液温度效果明显。

2.6 吸收塔板数的影响

本组模拟条件:吸收塔压力 1.7 MPa,碳酸丙烯酯贫液进料温度 30°C ,预处理沼气进料温度 30°C ,吸收气液比 45,气提气液比为 8。调整吸收塔板数,分析吸收塔板数的变化对净化气 CO_2 含量和脱碳率的影响,结果见图7。

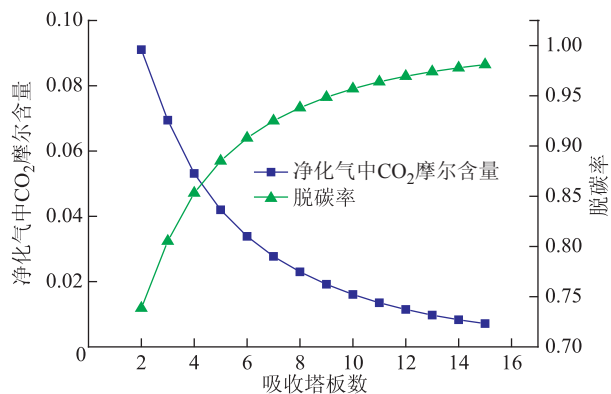


图7 吸收塔板数的影响

如图7所示,随着吸收塔板数的增加,净化气中的 CO_2 摩尔含量逐渐减小,脱碳率逐渐上升。当塔板数小于10时,增加塔板数对脱碳效果影响比较明显。当塔板数超过10时,塔板数的增加对脱碳效果影响较小。原因是增加塔板数会增加气液两相的接触面积和时间,有利于传质过程的进行。

3 结 论

①整体上,净化气中 CO_2 含量随着吸收气液比的增大,脱碳率随之减少,但在某一吸收气液比范围内,变化幅度较小,超过某一值后之后,两个指标变化幅度明显。对实际生产的启示是,在满足含碳量要求的情况,应尽可能的增大预处理沼气的流量。

②净化气中 CO_2 含量随着预处理沼气进料温度的增大缓慢下降,脱碳率随之缓慢上升。在生产过程中,想要增加脱碳深度,改变沼气的进料温度意义不大。

③增大吸收塔的操作压力,有利于脱碳,但吸收塔的压力过大对于提升脱碳深度作用不明显,并且会增大相应的设备投资和压缩机的能耗。

④如果气提气液比不低于 4,增大气提气液比对于改善脱碳效果作用不明显。

⑤由于温度对 CO_2 在碳酸丙烯酯溶液中的影响较大,降低碳酸丙烯酯贫液温度,对改善脱碳效果非常明显。实际生产中可考虑改变碳酸丙烯酯贫液的温度来提高脱碳深度。

⑥在一定范围内增加吸收塔的塔板数有利于提高脱碳深度,塔板数过高对脱碳深度影响不明显且加大设备投资。

参 考 文 献

- [1] 中国可再生能源发展战略研究项目组. 中国可再生能源发展战略研究丛书:生物质能源卷[M]. 北京:中国电力

出版社,2008.

- [2] Isci A, Demirer G N. Biogas Production Potential From Cotton Wastes[J]. Renewable Energy, 2007, (32):750-757.
 [3] 邓启明. 基于循环经济的农村能源与生物质能开发战略研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(增刊 1):12-15.
 [4] 董天峰, 李君兴, 张蕾蕾, 等. 生物质能技术现状与发展[J]. 农业与技术, 2008, 28(2):9-11.
 [5] Alberto V, Gisela V, Nelson A, et al. Evaluation of Marine Algae as a Source of Biogas in a Two-stage Anaerobic Reactor System[J]. Biomass and Bio Energy, 2008, (32):338-344.
 [6] Stephanie Lansing, Raul Botero, Jay F Martin. Waste Treatment and Biogas Quality in Small-scale Agricultural Digesters[J]. Bioresource Technology, 2008, 155(99):5881-5890.
 [7] 万宇飞, 邓晓伟, 程涛, 等. 不同含碳量天然气脱碳方案选择[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(3):56-58.
 [8] 聂红, 江皓, 种道文, 等. 填料塔中碳酸丙烯酯脱除沼气中的 CO_2 [J]. 可再生能源, 2013, 31(3):86-90.
 [9] 万宇飞, 邓道明, 刘人玮, 等. 利用系统压差膨胀液化天然气流程模拟[J]. 天然气与石油, 2013, 31(4):33-36.
 [10] 范庆虎, 李红艳, 尹全森, 等. 低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业, 2008, 28(3):117-120.
 [11] 杨贵荣, 高燕如, 黄洁. 碳丙脱碳吸收—再生系统的模拟计算[J]. 化肥设计, 2008, 46(2):31-33.

(收稿日期 2014-11-03)

(编辑 石津铭)

(上接第 23 页)

作用,优化结构,强化气浮效果,缩短停留时间,减小容器尺寸。该结构主要采用双向切口和双区域气浮设计。

该套设备具有油水分离效果好、结构紧凑的优势,已经在陆地针对海上部分油田水质进行了多次中试试验,并取得了良好的应用效果。现已进行商业推广应用。

4 结束语

气浮净化设备属高技术、高附加值的产品,其除油效率高,在海洋石油平台中得到了广泛的使用。新型气浮装置的开发应用,将极大地提高我国含油污水处理工艺的技术水平,具有显著的社会效益和经济效益,对海洋平台建造和运行期间的降本增效起着极为关键的作用。新型气浮技术具有占地面积小、质量轻的特点,是海洋平台未来应用不可抗拒的方向,随着该技术的不断完善发展将在海洋平台上得到广泛应用。

参 考 文 献

- [1] 桑义敏,陈家庆,韩严和,等. 气浮工艺中气泡-颗粒碰撞效率和理论计算模型研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(2):5-10.
 [2] 王波,陈家庆,梁存珍,等. 含油废水气浮旋流组合处理技术浅析[J]. 工业水处理, 2008, 28(4):87-92.
 [3] 褚良银,陈文梅. 旋转流分离理论[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
 [4] Combine Degassing and Flotation Tank: United States, US7,144,503 B2 2006-10-5[P].
 [5] 马立峰,樊燕,王守波. 一种微小气泡发生装置:中华人民共和国,200820163997.2[P].
 [6] 《海洋石油工程设计指南》编委会. 海洋石油工程设计概论与工艺设计[M]. 北京:石油工业出版社,2007.

(收稿日期 2014-08-14)

(编辑 王蕊)