

从沼气中分离高纯甲烷的研究进展——水合物分离法

王林军^{1,2}, 张学民^{2,3}, 张东², 魏国栋²

(1. 兰州理工大学机电工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学太阳能与气体水合物研究中心, 甘肃 兰州 730050; 3. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 介绍了一种新型的从沼气中分离高纯甲烷气的水合物法, 并与传统的分离方法, 即变压吸附法、吸收法、膜分离法、干法脱硫、湿法脱硫和生物脱硫等方法进行了比较, 具有显著的高效性和经济性。设计了水合物法分离高纯甲烷气的系统装置。

关键词: 沼气; 气体分离; 气体水合物; 甲烷; 硫化氢; 二氧化碳; 相平衡

中图分类号: S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1166(2011)05-0034-04

Separation of High Pure Methane from Biogas with Hydrate Method / WANG Lin-jun^{1,2}, ZHANG Xue-min^{2,3}, ZHANG Dong², WEI Guo-dong² / (1. College of Mechano-Electronic Engineering, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China; 2. Research Center of Solar Energy & Gas Hydrate, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China; 3. College of Petrochemical Technology, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The separation of high pure methane from biogas by hydrate method was introduced in this paper, and its advantages were compared with conventional methods including pressure swing adsorption method, absorption method, membrane separation method, dry desulphurization, wet desulphurization and biological desulphurization, and showed theoretically high efficiency and economic. A setting of hydrate method separating high pure methane from biogas was designed.

Key words: biogas; gas separation; gas hydrate; methane; sulfureted hydrogen; carbon dioxide; phase equilibrium

1 引言

沼气是一种具有巨大发展潜力的、宝贵的绿色能源。沼气是一些有机物质(如秸秆、杂草、树叶、人畜粪便等废弃物)在一定的温度、湿度和酸度条件下, 隔绝空气(如用沼气池等), 经微生物作用(发酵)而产生的可燃性气体, 沼气燃烧效率不仅低而且污染环境。沼气是几种气体的混合物, 虽然不同有机物质生成的沼气中的气体成分复杂、各种气体物性差异很大, 但是沼气中主要包含甲烷 60% ~ 70%, 二氧化碳 30% ~ 40%, 硫化氢 0.5% ~ 1.5%, 还有氨气、二氧化硫、氢气、氮气和一氧化碳等微量气体^[1]。硫化氢是沼气以及一些工业气体中的有害成分, 沼气燃烧时, 其中的硫化氢还会转化为腐蚀性很强的亚硫酸气雾, 不仅污染环境, 而且硫化氢溶于水汽中产生氢硫酸将对输气管道、贮气柜和用气设备造成严重腐蚀。另外, 硫化氢对人们的健康

也会造成严重的危害。二氧化碳是最主要的温室气体之一, 对温室效应的贡献最大, 并且在沼气中所占的比例又比较大, 因此必须除去沼气中的二氧化碳和硫化氢, 以便提高沼气的燃烧效率和保护环境。沼气的净化提纯技术对沼气的深层次、高附加值利用是至关重要的。本文在简单介绍传统沼气分离方法的基础上, 重点介绍了水合物分离方法, 并与传统分离法进行了比较, 水合物分离方法可为经济高效、规模化工业利用沼气提供理论依据。

2 从沼气中分离高纯甲烷气的传统方法

目前, 从沼气中分离高纯甲烷气普遍采用分步提纯的方法。除去沼气中的二氧化碳比较普遍采用的方法是变压吸附法、吸收法、膜分离法等。除去沼气中的硫化氢的方法主要有干法脱硫、湿法脱硫和生物脱硫等方法。干法常采用 Fe_2O_3 和活性炭作脱硫剂; 湿法主要有碱液吸收和加压水洗等; 生物脱

收稿日期: 2011-04-27

项目来源: 国家自然科学基金项目(50966002)

作者简介: 王林军(1963-), 男, 教授, 主要从事气体水合物应用技术等方面的研究工作。

硫需要培养专门的脱硫菌来除硫^[2~4]。表1为传统的从沼气中分离二氧化碳的方法及优缺点。表2为传统的从沼气中分离硫化氢的方法及优缺点。从表1和表2可知,从沼气获得高纯度甲烷气的传统分离工艺复杂、投资成本较高、分离效果不理想、不便于工业化规模生产,研究新的沼气分离方法克服上述缺点已迫在眉睫。

表1 从沼气中分离二氧化碳的传统方法及优缺点

二氧化碳分离方法	优点	缺点
膜分离法	成本较低,工艺装置简单,操作方便,能耗低	分离效率较低,分离设备价格高
变压吸附法	工艺简单,装置操作弹性大,污染较少,已广泛应用于气体分离领域	成本较高
吸收法	气体净化度高,选择性好,溶剂价廉易得	易腐蚀、污染较大

表2 从沼气中传统分离硫化氢的方法及优缺点

传统脱硫方法	优点	缺点
湿法脱硫	吸收法	设备简单,经济稳定性好,且易回收
	湿式氧化法	脱硫效率高,无二次污染,脱硫剂可以再生,运行成本低
干法脱硫	活性炭吸附脱硫	吸附容量大,抗酸耐碱化学稳定性好,解吸容易
	氧化铁法脱硫	氧化铁资源丰富,价廉易得,脱硫剂可再生,是目前使用最多的沼气脱硫方法
	氧化锌法脱硫	脱硫精度较高,吸附速度快
生物脱硫	生物脱硫	具有工艺简单、能耗小、处理费用低、去除效率高和二次污染少,技术难度较大,反应器控制要求较高

合物与水反应部分生成水合物而达到相平衡后,残余气相的组成和进料组成以及固体水合物相中气体的组成存在差异,水合物分离气体混合物正是基于平衡气-固两相组成的差异来实现的。张世喜等^[5]分别测定了 H_2 , CH_4 二元混合物和 H_2 , CH_4 , C_2H_6 三元混合物与水合物促进剂和水的乳化液进行水合反应时系统压力以及气相中各组分浓度随时间的变化。结果表明,温度对分离效果有明显的影响。冯英明等^[6]提出了适合水合物多级分离技术的非平衡级算法—微元法,对此法做了详尽的阐述。前苏联专利^[7]介绍了利用水合物技术分离气体混合物的方法,在温度为 $5^\circ C$ 和压力为 5 MPa 的条件下,使混合物气体通过水合物促进剂的水溶液,乙稀或其它轻质气体形成固体水合物,从而达到分离的目的。美国专利^[8]介绍了天然气中的气体分离,基于气体混合物中各组分形成水合物的不同特性,使气体在稍高于初始平衡压力条件下形成水合物(易形成水合物组分),然后分离得到不同组成的气体。Spencer^[9]开发了一种利用水合物方法从气体混合物中分离二氧化碳的工艺,该工艺可以用于含 CO_2

3 气体水合法从沼气中分离高纯甲烷气的可行性分析

气体水合物是由小分子气体(如 N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , H_2S 等,称为客体分子)或易挥发性液体($HCFC-141b$, $HFC-152a$, $HFC-134a$ 等)与水(称为主体分子)在一定的温度和压力下生成的一种非化学计量的笼形化合物。某种气体混

的气体混合物中 CO_2 的脱除,如发电厂的尾气、含 H_2 气体混合物等。在分析国内外利用水合物分离技术现状的基础上,结合沼气组分的特点,王林军等^[10]提出利用气体水合物法从沼气中分离高纯甲烷气的方法。

二氧化碳和硫化氢在水中的溶解度较小,甲烷在水中的溶解度就更小。水合物储气特性突破了传统方法,在标准状况下1立方米气体水合物可包含160~180立方米的甲烷气,0.8立方米的水,硫化氢、二氧化碳同甲烷一样与水在一定的温度和压力下均能生成I型气体水合物。依据多元气体水合物的相平衡条件,首先从理论方面来确定高纯甲烷气的提纯条件^[11~14]。由表3可见,随着温度的升高,甲烷、二氧化碳、硫化氢气体水合物的相平衡压力也在升高。在温度为 283.2 K 时,甲烷水合物相平衡压力为 7.120 MPa ,二氧化碳水合物相平衡压力为 4.502 MPa ,硫化氢水合物相平衡压力为 0.280 MPa ,可见这三种气体水合物相平衡压力相差很大,为分离二氧化碳、硫化氢提供了较大的分离空间,为从沼气中分离高纯甲烷气提供了可靠的理论依据。

如在某一压力(如 4.5 MPa)下二氧化碳和硫化氢已生成气体水合物,而甲烷仍未生成气体水合物。生成的气体水合物留在自制的反应釜中,甲烷气体排出反应釜被收集起来。另外通过控制沼气进入高效沼气分离装置中的进气速度、添加表面活性剂等,可以提高沼气的提纯速度、提纯效果以及确定影响它们的主要因素^[15-17],以便获得该提纯方法的有效控制方法,为该技术的实用化和工业化奠定一定的理论基础。利用气体水合物法来从沼气中提纯甲烷气的方法不仅有创意、经济、环保、实用,而且经过一次提纯就可以得到低成本、高纯度的甲烷气体(从理论上来说纯度可在 99% 以上)。并且该方法还可用于脱硫以及分离二氧化碳等其它方面,该方法不仅可以缓解能源危机,而且有利于保护环境。

表 3 三种气体水合物相平衡温度与压力^[18]

客体分子	组成	添加剂	温度/K	压力/MPa
甲烷	100% CH ₄	无	273.2	2.641
			283.2	7.120
			287.3	11.650
二氧化碳	100% CO ₂	无	273.7	1.324
			279.8	2.758
			283.1	4.502
硫化氢	100% H ₂ S	无	272.8	0.093
			283.2	0.280
			288.7	0.499

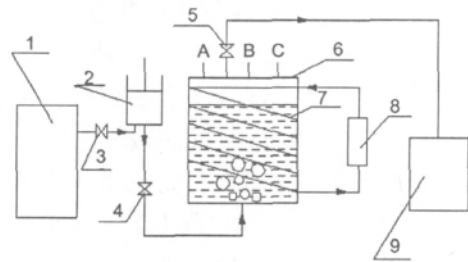
4 传统分离方法与气体水合物分离方法的比较

从以上对沼气传统分离方法与气体水合物法分离方法的介绍可知,从沼气获得高纯度甲烷气的传统分离方法不仅需要分步骤进行(分别除去硫化氢和二氧化碳)、分离技术复杂、投资成本高,而且浪费水资源、分离效果不理想等。使沼气的大规模工业化应用受到了极大的限制,从沼气中分离高纯甲烷气就成为不得不急需解决的瓶颈问题。气体水合物法分离高纯甲烷气,分离装置简单、工艺简单、分离技术可靠、成本较低,经过一次分离就可以得到较高纯度的甲烷气,而且便于大规模工业化生产。该方法还可用于脱硫和分离二氧化碳等其它方面,对经济社会的可持续发展具有重要的现实意义。

5 水合物法从沼气中高效分离甲烷装置示意图

根据从沼气中分离高纯甲烷气的新型气体水合物法,设计了沼气净化系统装置,其结构示意图 1

所示。首先打开阀门 3 沼气进入压缩机 2,沼气被压缩后达到一定的压力数值后,打开阀门 4 沼气进入沼气分离罐 6。进气口设置在沼气分离罐 6(反应容器)的底部,进气时可以将管道中生成的少量水合物吹起,产生气泡,也有一定的搅拌效果。在一定的温度和压力下,再加上适当的表面活性剂对气体水合物的促进作用,沼气中的硫化氢、二氧化碳与水快速生成硫化氢水合物、二氧化碳水合物,而甲烷此时不能生成水合物(甲烷生成水合物的压力较高)。高效分离装置中的温度和压力由传感器(温度传感器 T、压力传感器 P)测定,以便自动调节沼气分离罐 6 的温度和压力,使其保持在二氧化碳水合物与硫化氢水合物的相平衡温度和压力。沼气分离罐中的液体由制冷机 8 通过制冷铜管来输送冷量,使得沼气分离罐中的温度适合硫化氢、二氧化碳生成水合物。当沼气采样器 A 得到高纯甲烷气时,打开阀门 5 高纯甲烷气就进入了甲烷储存罐 9,将甲烷气保存起来以备后用。利用该装置对单一气体(甲烷、二氧化碳、硫化氢)水合物的形成条件进行了实验研究,实验数据与中国科学院广州能源所新能源及环保研究专业库(水合物相平衡数据库)的数据吻合得很好。下一步将利用该装置对二元气体(甲烷与二氧化碳、甲烷与硫化氢及二氧化碳与硫化氢等的不同组分)水合物的形成条件、选择性生成机理、混合气体水合物分离效率等进行实验研究。最后打算对三元气体(甲烷-二氧化碳-硫化氢不同组分)水合物的形成条件进行实验研究,并且就混合气体的分离效率等进行实验研究。



1. 沼气罐; 2. 压缩机; 3. 阀门; 4. 阀门; 5. 阀门; 6. 沼气分离罐; 7. 钢管; 8. 制冷机; 9. 甲烷储气罐; C 沼气采样器; B 压力传感器; A 温度传感器

图 1 水合物法从沼气中高效分离甲烷装置示意图

6 结束语

为了克服传统分离工艺复杂、投资成本较高、分

离效果不理想、不便于工业化规模生产等缺点,本文介绍了一种新型的气体水合物法从沼气中分离高纯甲烷气,该方法从理论上来说是切实可行的,为沼气的规模化工业应用奠定了一定的基础,同时有利于保护环境、节能减排、增加农民收入、扩大沼气的用途以及提高沼气的附加值,对经济的可持续发展具有极其重要的意义。笔者下一步打算是进一步改进该系统、用实验来验证该方法的分离效果和经济性。

参考文献:

- [1] 李玉红,马小明. 沼气应用技术新方向[J]. 中国沼气 2006 24(4):36-38.
- [2] 庞云芝,李秀全. 中国沼气产业化途径与关键技术[J]. 农业工程学报 2006 22(1):53-58.
- [3] 胡明成,龙腾瑞,李学军,等. 沼气脱硫技术研究新进展[J]. 桂林电子工业学院学报 2004 24(5):64-67.
- [4] 张培栋,王刚. 中国农村户用沼气工程建设对减排CO₂、SO₂的贡献[J]. 农业工程学报 2005 21(12):88-92.
- [5] 张世喜,陈光进,郭天明. 利用气体水合物技术分离含氢气体混合物[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2004 28(1):68-71.
- [6] 冯英明,陈光进,王可. 水合物法分离H₂+CH₄体系的非平衡级模拟[J]. 化工学报 2005 56(2):197-202.
- [7] Malenko Edvard V, Mendyhaey Rafail G, Dzhiensbaev Serzhan S. Producing of gas hydravlic [P]. SU: 1648527, 1989.
- [8] Elliot Guy R B Barraclough. Apparatus for recovering gaseous hydrocarbons from hydrocarbon - containing solid hydrate [P]. US: 4424858, 1984.
- [9] Spencer D F. Methode of seectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous [P]. US: 57000311, 1997.
- [10] 王林军,李金平,王建森,等. 沼气水合物形成条件的模拟计算[J]. 中国沼气 2008 26(5):14-17.
- [11] 龙学渊,袁宗明,倪杰,等. 国外天然气水合物研究进展及我国的对策建议[J]. 勘探地球物理进展, 2006 29(3):170-182
- [12] 郭开华,舒碧芬,张奕,等. HFC134a/HCFC141b 混合气体水合物相平衡特性[J]. 工程热物理学报, 1998 19(4):406-409
- [13] H Ganji, M Manteghian, K Sadaghiani, et al. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity[J]. Fuel 2006 86(7):434-441
- [14] 孙志高,马荣生,郭开华,等. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2003 37(7):723-726
- [15] 王林军,李金平,袁吉,等. 表面活性剂对气体水合物界面张力影响的实验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2007 33(5):51-54
- [16] 马荣生,孙志高,樊栓狮,等. 气体水合物生成条件研究[J]. 扬州大学学报 2002 5(2):49-52
- [17] 孙志高,樊栓狮,郭开华,等. 天然气水合物形成条件的实验研究与理论预测[J]. 西安交通大学学报, 2002 36(1):16-19
- [18] 中国科学院广州能源所, <http://www.newenergy.csdb.cn/hyphase.asp> [EB/OL]. 2008-06-05.
- [10] Balaji S, Kumar M S, Karthikeyan R, Kumar R, Kirubanandan S, Sridhar R, Sehgal PK. Purification and characterization of an extracellular keratinase from a hornmeal-degrading 61 [J]. *Bacillus subtilis* MTCC (9102), *World J Microbiol Biotechnol* 2008 24:2741-2745
- [11] Cai C G, Zheng X D. Medium optimization for keratinase production in hair substrate by a new *Bacillus subtilis* KD-N2 using response surface methodology [J]. *J and Microbiol Biotech* 2008 36:875-883.
- [12] Cortezi M, Cilli EM, Contiero J. *Bacillus amyloliquefaciens*: a new keratinolytic feather-degrading bacteria. *Curr Trends Biotechnol Pharm.* 2008 2:170-177.
- [13] 赵一章,等. 产甲烷菌及研究方法[M]. 成都科技大学出版社, 1997.
- [14] Shih J C H. Recent development in poultry waste digestion and feather utilization—a review [J]. *Poultry Sci*, 1993, 72:1617-1620.
- [15] 沈同,王镜岩. 生物化学(第二版) [M]. 北京:高等教育出版社, 1990.
- [16] 冯俊丽,马鲁铭. 高浓度硫酸盐废水的厌氧生物处理[J]. *环境保护科学* 2005 31(1):23-26.
- [17] 刘开晔,丁桑岚,刘敏. 硫酸盐废水厌氧处理中限制因子的探讨[J]. *资源开发与市场*, 2007, 23(5):398-400.
- [18] Adriano Brandelli, Daniel J. Daroit. Biochemical features of microbial keratinases and their production and applications [J]. *J Appl Microbiol Biotechnol* 2010, 85:1735-1750.

(上接第16页)