

## 信息技术应用

## 垃圾填埋场沼气脱氮净化工艺的研究

陈一帆<sup>1,2</sup>, 魏雅男<sup>1</sup>, 唐弓斌<sup>1,2</sup>, 胡雄风<sup>1,2</sup>, 康克<sup>1</sup>, 黄福川<sup>1,2\*</sup>

(1.广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

2.广西石化资源加工与过程强化重点实验室, 广西南宁 530004)

**摘要:**提出利用丙烷( $C_3H_8$ )为吸收剂,采用溶剂吸收的方法,对高含氮气的沼气进行脱氮净化处理。通过分析常规的沼气净化工艺的特点,利用 Aspen Plus 模拟软件分别分析了  $C_3H_8$  对  $CH_4$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  的吸收能力不同的性质,在此基础上,利用 Aspen Plus 模拟了  $C_3H_8$  为吸收剂对沼气进行脱氮模拟,设计了一套沼气脱氮净化工艺。经模拟实验发现,采用该净化工艺对沼气脱氮净化后, $CH_4$  的体积分数达到 95%,能极大的提高了沼气的热值。

**关键词:** 填埋场沼气; 吸收; 模拟研究; Aspen Plus

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0179-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.041

## Study on nitrogen removing process for marsh gas from landfill site

CHEN Yi-fan<sup>1,2</sup>, WEI Ya-nan<sup>1</sup>, TANG Gong-bin<sup>1,2</sup>, HU Xiong-feng<sup>1,2</sup>, KANG Ke<sup>1</sup>, HUANG Fu-chuan<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004, China)

**Abstract:** In this paper, a new solvent absorption method is proposed to remove nitrogen from the high nitrogen containing marsh gas in landfill sites by using propane ( $C_3H_8$ ) as absorbent. Based on analyzing the characteristics of conventional purification process for marsh gas, Aspen Plus simulation software is used to analyze the absorb performances of propane against methane, nitrogen and carbon dioxide respectively. Furthermore, Aspen Plus is used to simulate the removal of nitrogen from marsh gas by using propane as absorbent, and a nitrogen removal process is designed. The simulation tests disclose that the volumetric concentration of methane can reach 95% after removing nitrogen from marsh gas by using this process, which can greatly improve the calorific value of marsh gas.

**Key words:** marsh gas from landfill site; absorb; simulation study; Aspen Plus

沼气中氮气的含量与沼气产生的原料、发酵的工况密切相关。相关资料表明,以农业源废弃物为原料所生产的沼气中  $N_2$  体积分数为 2% 左右,是属于低含  $N_2$  的沼气;而以工业有机废弃物、城市有机生活垃圾、餐厨垃圾、污水处理厂剩余的污泥、下水道污泥等为原料所产的沼气中  $N_2$  体积分数可达到 7% 以上,属于高含  $N_2$  的沼气<sup>[1-2]</sup>。罗东晓<sup>[3]</sup> 在研究过程中发现,垃圾填埋场的沼气中,氮气和氩气总体积分数可达到 9% 左右。沼气作为一种可再生的生物能源,沼气净化工艺和技术的发展对深度开发沼气资源有重要的意义。

通常垃圾填埋场沼气具有成分复杂、产沼气周期长和日产量大等特点。据相关统计,中国的垃圾填埋沼气年产量 41.86 亿  $m^3$ <sup>[4]</sup>。此外,垃圾填埋场沼气富集到一定浓度后还有爆炸的危险<sup>[5]</sup>。充分利用垃圾填埋场产沼气,不仅有利于环境保护,而且

还对我国能源安全具有重要的意义。因此相关部门也加大了垃圾填埋场生产沼气的支持力度,2016 年 12 月 1 日,财政部、国家税务总局、国家发展改革委下发了关于垃圾填埋沼气发电列入《环境保护、节能节水项目企业所得税优惠目录(试行)》的通知,以支持垃圾填埋场产沼气的项<sup>[2]</sup>。随着环境法规要求不断提高和人们环保意识的增强,针对垃圾填埋场沼气高含氮气的特点,为提高沼气使用附加价值,扩大沼气的使用范围,有必要对高含氮气的沼气开展脱氮净化处理工艺研究。

## 1 脱氮工艺过程的分析模拟研究

工业上沼气净化的方法有溶剂吸收、变压吸附、膜分离和低温分离等方法<sup>[6]</sup>。而以丙烷( $C_3H_8$ )为吸收剂,在低温高压的条件下,对经过常规处理后的高含氮沼气进行脱氮净化的原理是:利用  $C_3H_8$  对

收稿日期:2017-04-21;修回日期:2017-08-28

基金项目:星火计划(2015GA790003);广西重点研发计划(桂科 AB16380249);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放基金(2016K012);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室项目(2016Z005)

作者简介:陈一帆(1991-),男,硕士生;黄福川(1963-),男,博士,教授,研究方向为资源利用,通讯联系人,huangfuchuan@gxu.edu.cn。

高含氮沼气中的  $\text{CH}_4$  进行吸收,然后通过解吸过程,将  $\text{CH}_4$  释放出来,获得高净化度的甲烷<sup>[7]</sup>。其基本性质如表 1 所示。此外  $\text{C}_3\text{H}_8$  作为吸收剂具有来源广泛、价格低廉、再生效率高、易液化等特点。相对  $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  具有稳定性好、组分性质稳定等特点;而相对芳香烃类物质,  $\text{C}_3\text{H}_8$  具有安全无毒,不用担心有毒物质渗入燃气或泄露的危害等特点。

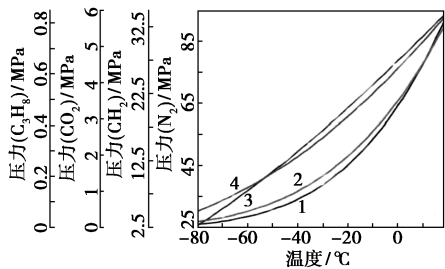
表 1  $\text{C}_3\text{H}_8$  的基本性质

分子质量	标准沸点/ ℃	凝固点/ ℃	临界压力/ MPa	临界温度/ ℃
44	-40.78	-188	4.254	96.8

本工艺研究采用溶剂吸收的方法,对高含氮的沼气进行除氮净化的工程净化模拟研究。目前在工程中广泛使用的 Aspen Pluse 模拟软件是由美国麻省理工大学开发的先进过程工程系统 (advanced system for process engineering),在对化学工程工艺模拟、物性分析等方面广泛使用<sup>[2]</sup>。在研究中,需要确定吸收剂和原料气的组成及含量。而经过调研可知高含氮的沼气经过仓柜处理后,其中  $\text{CO}_2$  体积分数往往低于 5%,甲烷的体积分数往往高于 80%。因此,在以  $\text{C}_3\text{H}_8$  为吸收剂的模拟除氮净化工艺试验中,设定的原料气组成为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ,体积分数分别为 83%、12%、5%。

## 2 $\text{C}_3\text{H}_8$ 对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 的物性分析

通常,利用吸收法对气体进行处理,首先需要了解吸收剂的饱和蒸气压、相对挥发度和不同条件下吸收剂对气体各组分的吸收效率。利用 Aspen Pluse 对  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  的饱和蒸气压分析结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,相同压力情况下,  $\text{C}_3\text{H}_8$  的蒸气压远小于  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 。理论上完全可以保证  $\text{C}_3\text{H}_8$  在液体的情况下,对混合气进行有效地选择性吸收,且能确保解吸过程中吸收剂与目标气体有效分离,减少运行过程中吸收剂的消耗量,提高目标气体的净化度。

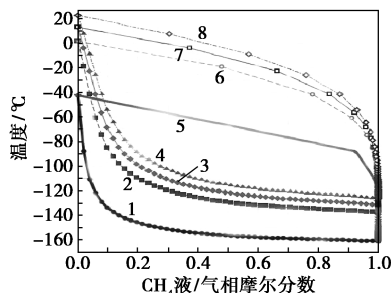


1— $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2— $\text{CO}_2$ ; 3— $\text{CH}_4$ ; 4— $\text{N}_2$

图 1  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的纯组分饱和蒸气压

从综合传质过程的双膜理论和渗透理论可知,在吸收塔内,液态的  $\text{C}_3\text{H}_8$  对气相中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  各组分的扩散吸收过程中,传质阻力由气相的主体、气膜、界面、液膜和液相主体组成等各部分阻力叠加而决定。传质过程中,当气相与液相中的组分稳定时,传质通量达到最小。因此,  $\text{C}_3\text{H}_8$  对  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  的混合气体中各组分的溶解能力决定了  $\text{C}_3\text{H}_8$  对混合气体中各组分的最大吸收能力。当吸收剂对目标气体的溶解能力过低或者对非目标气体的溶解能力过高,则会造成吸收剂需求量高、净化效果差等缺点,不利于成本的控制且会净化质量不达标等。此外,通过分析不同压强、温度下  $\text{C}_3\text{H}_8$  对混合气体的不同组分溶解能力,还可以确定解吸过程中的最佳的工艺条件。

为了确定在工作压强下,吸收剂对混合气体中目标气体的吸收能力,通过 T-xy 相图可以知道,在不同温度、压力的条件下,气相和液相体系中各气体组分的摩尔分数,因此针对 0.1、0.5、0.7、0.8、0.9 MPa 进行分析,在不同温度和压力下混合气体中各组分与吸收剂的溶解能力。其中,图 2~图 4 分别为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  与  $\text{C}_3\text{H}_8$  的 T-xy 相图。



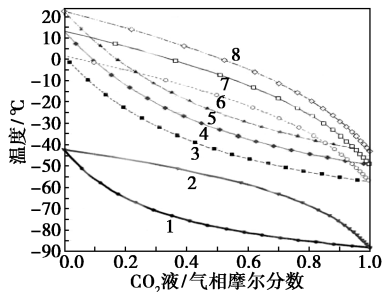
1,2,3,4—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 液相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数;  
5,6,7,8—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 气相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数

图 2  $\text{C}_3\text{H}_8$  /  $\text{CH}_4$  体系的气液平衡图

由图 2 可以看出,  $\text{C}_3\text{H}_8$  /  $\text{CH}_4$  体系的气相中,当温度恒定时,  $\text{CH}_4$  含量随压强增高而增加,压强恒定时随温度降低而增加。且当温度降低到一定程度时,  $\text{CH}_4$  含量增速明显。在液相中当温度恒定时,  $\text{CH}_4$  含量随压力增加而增大;当压力恒定时,随温度升高而减少。例如,当  $-60^\circ\text{C}$ 、0.7 MPa 时,液相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 8.0%,气相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 92.5%;而当温度升高到  $-30^\circ\text{C}$  时,液相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 5.0%,而气相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 75.5%。当  $-60^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa 时,液相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 1.0%,而气相中  $\text{CH}_4$  摩尔分数约为 35.0%。由于  $\text{C}_3\text{H}_8$  对  $\text{CH}_4$  的吸收率并不高,可以考虑采用

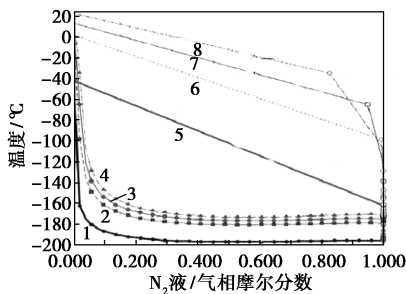
多塔分级吸收工艺。由于吸收工艺通常是在高压的条件下进行的,考虑到经济性、安全性和可操作性,若吸收塔数量过多,会增加工艺的操作难度和降低经济效益;因此,综合多种因素综合评估确定,溶液吸收过程吸收塔通常不超过5塔。

由图3可以看出,  $C_3H_8/CO_2$  体系的气相中,当温度恒定时,  $CO_2$  含量随压强增高而增加,压强恒定时,随温度降低而增加。相较  $C_3H_8/CH_4$  体系而言,  $C_3H_8/CO_2$  体系中  $CO_2$  含量随压强变化而变化的趋势更加明显,  $CO_2$  较  $CH_4$  更容易在  $C_3H_8$  中溶解。因此,在进行气体吸收净化时,须先对  $CO_2$  进行预处理,以提高目标气体的净化度。



1, 3, 5, 7—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 液相中  $CO_2$  摩尔分数;  
2, 4, 6, 8—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 气相中  $CO_2$  摩尔分数

图3  $C_3H_8/CO_2$  体系的气液平衡图



1, 2, 3, 4—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 液相中  $N_2$  摩尔分数;  
5, 6, 7, 8—0.1、0.5、0.7、0.9 MPa 气相中  $N_2$  摩尔分数

图4  $C_3H_8/N_2$  体系的气液平衡

由图4可以看出,  $C_3H_8/N_2$  体系的气相中,当温度恒定时,  $N_2$  含量也是随压强增高而增加;压强恒定时,随温度降低而增加。但是,在一定温度内,液相中  $N_2$  摩尔分数远小于  $CO_2$  和  $CH_4$ 。因此,为了减少  $N_2$  被吸收剂吸收,应该控制吸收温度。例如在 0.9 MPa 时,吸收温度应该高于  $-40^\circ C$ 。因此,考虑到制冷成本,可控制温度在  $-40^\circ C$  以上,进行 0.9 MPa 以内的高压下进行吸收。

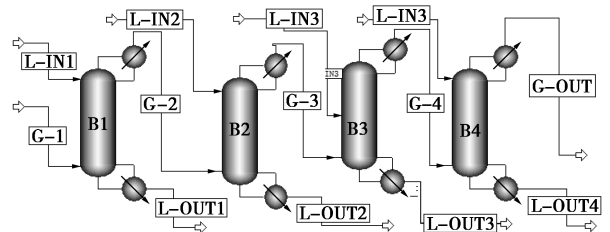
### 3 沼气脱氮的工艺研究

吸收过程,综合考虑  $C_3H_8$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  的特

性,在吸收过程中,采用多塔分层吸收和两步解吸的方法。利用 Aspen Plus 模拟分析工艺流程(如图5所示),原料气由第一个吸收塔底通入,依次通入吸收塔,吸收剂由从塔顶喷入,通过吸收塔内的气液接触吸收后,贫气由最后一个吸收塔顶流出,富液由各吸收塔底流出,吸收剂与原料气的流量参数如表2所示。

表2 进料参数

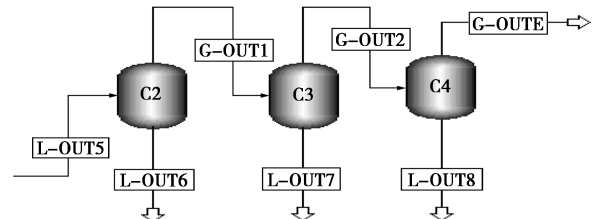
参数	G-1	L-IN1	L-IN2	L-IN3	L-IN4
温度/ $^\circ C$	-40	-40	-40	-40	-40
流量	5 mol/h	0.1 kg/h	0.45 kg/h	0.8 kg/h	1.2 kg/h



B1, B2, B3, B4—吸收塔;G-1—原料气;C2—解吸闪蒸塔;  
G-OUT—废气;L-1, L-2, L-3, L-4—吸收剂;C3, C4—气液分离器;  
G-OUTE—成品气;L-OUT1, L-OUT2, L-OUT3, L-OUT4—富液

图5 吸收过程工艺流程

解吸过程是利用  $C_3H_8$  对沼气进行脱氮净化,获得高净化度目标气体的关键步骤。解吸过程原理是:利用吸收剂吸收混合气体中的目标组分后,形成低温高压混合液体—富液。通过富液在低温低压状况下将目标组分( $CH_4$ )释放出来,获得高净化度的净化气体。解吸过程的工艺流程如图6所示,富液从闪蒸解吸塔顶喷入,经过低压闪蒸后,贫液由塔底流出,气体由塔顶流出,经过低温高压的气液分离后,获得符合要求的目标气。



C2—解吸闪蒸塔;G-OUT—废气;C3, C4—气液分离器;  
G-OUTE—成品气;L-OUT6, L-OUT7, L-OUT8—贫液;  
L-OUT5—富液

图6 解吸过程工艺流程

### 4 沼气脱氮工艺的设计

通过模拟发现,吸收剂对  $CO_2$  吸收能力最强,

可以接近 100% 的吸收率;而对 CH<sub>4</sub> 的吸收,在各塔中的吸收量与吸收剂的量呈比例。在到达 B4 吸收塔时,CH<sub>4</sub> 的吸收率已达到 95%,能满足净化要求。各吸收塔气体组分的动态流量如图 7 所示。可以通过控制吸收塔 B1 中吸收剂的流量,然后对吸收塔 B1 进行解吸,以控制 CO<sub>2</sub> 含量和提高目标气的净化度。

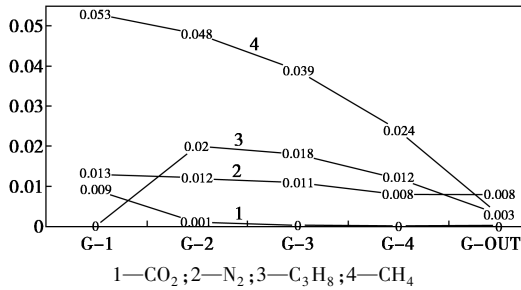
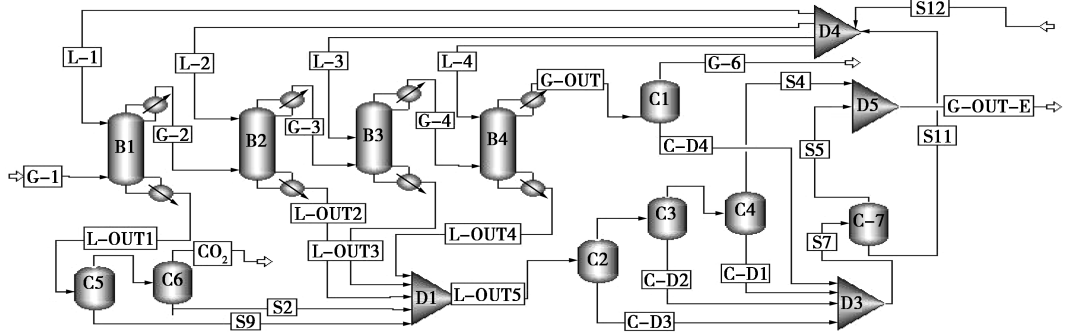


图 7 各吸收塔气体组分的动态流量

通过分析原料气体各组分、吸收剂 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的特性,以及对吸收过程与解吸过程的分析,设计了一套工程化的城市垃圾填埋沼气脱氮工艺,工艺流程如图 8 所示。原料气由第一个吸收塔的塔底 G-1 通入吸收塔,经过四级吸收后,得到的废气在液分离器后,由 S12 出口进入废气处理设备。由于经过常规的沼气净化工艺处理后,沼气中会残存少量的 CO<sub>2</sub>,因此吸收剂在吸收塔 B1 中进行吸收,后进行闪蒸除碳,以提高目标气的净化度。而富液经过 C2 闪



B1, B2, B3, B4—吸收塔; C2, C5—解吸闪蒸塔; C-7 低温缓冲罐; C1, C3, C4, C6—气液分离塔; D1, D3, D5—混合器; D4—流量分配器

图 8 沼气脱氮工艺流程

表 4 废气与产品气参数

组成	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
原料气体积比	0	83	5	12
产品气体积比	2.2	91.3	0.9	5.6
吸收塔废气积比	1	66.7	痕迹	32.3
CO <sub>2</sub> 出口废气积比	9	68	19	3

蒸解吸后,获得的贫液经过低温缓冲罐 C-7,回流入吸收塔。获得的产品粗气在 C3 和 C4 中经过两级气液分离后,获得产品气。最后,对产品气进行压缩罐装或者调压进入市政燃气管道。各模拟设备的参数如表 3 所示。

表 3 除氮工艺中各设备参数

参数	温度/℃	压力/MPa	塔板数
B1, B2, B3, B4 吸收塔	-40	0.9	5
C1 气液分离塔	-65	1.2	—
C2 解吸闪蒸塔	-40	0.2	—
C3 气液分离塔	-40	0.5	—
C4 气液分离塔	-65	1.2	—
C5 解吸闪蒸塔	-40	0.2	—
C6 气液分离塔	-40	0.9	—
C7 低温缓冲罐	-40	0.9	—
D1, D3, D4 混合缓冲器	-40	0.9	—
D5 混合器	-40	0.9	—

在设定好各反应器工艺参数以及进料操作参数后,通过对整个净化系统进行模拟运算,得到的原料气、废气与产品气参数如表 4 所示。由表 4 可以看出,产品气中的 CH<sub>4</sub> 含量得到有效提升, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的含量则降低明显。且与原料气相对比,净化效果明显,能有效地提高沼气的热值。

## 5 结论

(1) 高含氮的城市垃圾填埋沼气经过常规净化工艺后,存在含氮量较高的问题。为了提高沼气的净化度,提出以 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 为吸收剂,对常规工艺净化后的沼气进行脱氮净化。

1,2-丙二醇反应合成碳酸丙烯酯的路线<sup>[10]</sup>,丙二醇与二氧化碳法合成碳酸丙烯酯<sup>[11]</sup>,这几项技术由于各自的缺陷限制了其实现工业化。本文中的研究方法是一条既环保又经济的工艺路线。在整个工艺过程中,能耗是面临的主要问题,实现既能降低能耗又不增加设备投资和操作费用的工艺路线是本文中的主要研究内容。近年来采用流程模拟软件对某个工艺、工段、装置或者某个单元进行模拟优化的研究越来越多<sup>[12-16]</sup>,模拟优化对工艺设计和生产操作都具有重要的理论意义<sup>[17-19]</sup>。本文中主要针对碳酸丙烯酯粗产品的精制流程进行模拟优化。

## 1 碳酸丙烯酯-丙二醇精馏分离工艺

### 1.1 精馏方法选择

本课题需要分离的物质是碳酸丙烯酯(PC)和丙二醇(PG),因此需要判断二者的气液相关系,做气液相图。由气液相图可见,2条线没有交叉与重叠,所以碳酸丙烯酯(PC)和丙二醇(PG)不形成共沸物,而且碳酸丙烯酯与丙二醇的相对挥发度不接近于1,所以特殊精馏并不适合,所以本模拟采用普通精馏,第一塔为常压精馏塔,第二个塔为高压精馏塔。

### 1.2 精馏分离工艺流程

依据前面的分析可设计精馏流程如图1所示,碳酸丙烯酯粗产品通过换热器和泵从塔中下部进入预制精馏塔进行分离,釜液一部分经再沸器后用换热器换热冷却流入储罐作为副产物进行储存,另一部分通过回流泵从塔下部进入塔回流,塔顶蒸气经冷却器冷却换热后经泵进入精制精馏塔中下部进行精馏,精制精馏塔塔顶蒸气经冷却器冷却流入储罐,

一部分进行封存,一部分通过回流泵从塔上部进入塔回流,塔釜得到主产物碳酸丙烯酯。

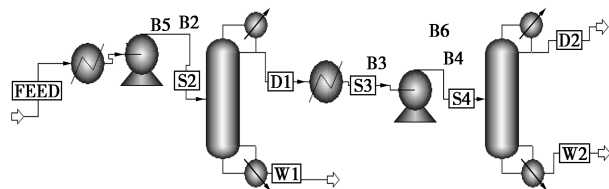


图 1 精馏工艺模拟流程

## 2 模拟计算与优化分析

### 2.1 模拟规定

气液平衡采用 NRTL 模型,模拟计算依据见表1。

表 1 精馏模拟计算依据

Component 组分	原料质量分数/%	分离要求
碳酸丙烯酯(PC)	94.1	≥99%
丙二醇(PG)	3.2	≥99%
环氧丙烷(PO)	1.5	
水(H <sub>2</sub> O)	1.2	
Total	100	

### 2.2 模拟计算

严格精馏塔 B5 塔输入实际回流比 1.832,实际所需理论板数 23 块,第 13 块板进料,塔顶馏出比 0.127 4,塔顶压力 0.02 MPa,全塔压降 0.03 MPa。严格精馏塔 B6 输入实际回流比 0.145,实际所需理论板数 22 块,第 10 块板进料,塔顶馏出比 0.686 9,塔顶压力 1 MPa,全塔压降 0.5 MPa。

(上接第 182 页)

(2)利用 Aspen Plus 模拟软件设计,以 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 为吸收剂,设定经过常规净化后的沼气中 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的体积分数分别为 83%、5%、12%,进行溶剂吸收除氮净化试验模拟。

(3)利用吸收和解吸过程的模拟实验结果,通过优化分析,设计了一套中试规模的沼气除氮净化的工艺。经模拟发现,原料气中 N<sub>2</sub> 体积分数由 12.0%降低到了 5.6%,产品气中 CH<sub>4</sub> 体积分数提升到了 91.3%,CO<sub>2</sub> 体积分数降低至了 0.9%。

## 参考文献

[1] 郭晓慧.餐厨垃圾厌氧消化产甲烷工艺特性及其微生物学机理

研究[D].杭州:浙江大学,2014.

[2] 蒋滔,李平,任桂英,等.餐厨垃圾与玉米秸秆混合中温发酵产气效果模拟[J].生态与农村环境学报,2015,(1):124-130.

[3] 罗东晓.垃圾填埋场沼气的合理利用途径[J].天然气工业,2011,(9):128-130,146.

[4] 郑祥,杨勇,雷洋.中国城市垃圾填埋场沼气发电潜力分析[J].环境保护,2009,(4):19-22.

[5] 李玉俊,何群,赵春梅.垃圾填埋场沼气爆炸原因分析及防护[J].中国沼气,2002,(2):29-31.

[6] 李胜,肖友程,卢朝霞,等.沼气净化制取高纯度生物质甲烷技术进展[J].现代化工,2014,34(11):19-23.

[7] 张于峰,马九贤,孙延禄,等.丙烷及其混合物作为空调制冷剂可行性研究[J].制冷学报,1999,(2):20-26. ■