

# 生物沼气加压水洗脱碳过程研究 及其控制系统设计

牛超<sup>1</sup>,薄翠梅<sup>1\*</sup>,丁键<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学电气工程与控制科学学院,江苏南京211816;  
2. 南京工业大学材料化学国家重点实验室,江苏南京210009)

**摘要:**针对生物沼气加压水洗脱碳过程,进行工艺与动态特性分析。影响加压水洗脱碳过程的主要因素有液气比(进液流量与进气流量之比)、吸收压力、吸收温度等。液气比的增大、较高的吸收压力和低温均有利于提高CO<sub>2</sub>的吸收率。以产品气CO<sub>2</sub>体积分数低于3%和节能环保为目标,确定最优工艺参数,设计自动控制系统。对设计的系统进行实验,结果表明,所设计的控制系统稳定性高,控制效果良好,CO<sub>2</sub>脱除率高。

**关键词:**沼气脱碳;加压水洗;动态控制系统

中图分类号:TP273

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0171-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.041

## Biogas upgrading process with high pressure water scrubbing and its control system

NIU Chao<sup>1</sup>, BO Cui-Mei<sup>1\*</sup>, DING Jian<sup>2</sup>

(1. College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;  
2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering,  
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The process and dynamic performance of biogas upgrading with high pressure water scrubbing are analyzed. The main factors affecting the process are analyzed, including the gas/water flow-ratio, pressure, temperature, and so on. The carbon dioxide removal rate is increased by increasing the water/gas flow-ratio and the pressure, or decreasing the temperature. With carbon dioxide content less than 3%, energy saving and environmental protection as the target, the optimal process parameters are determined and automatic control system is designed. The results show that the automatic control system is stable and effective. The carbon dioxide removal rate is high.

**Key words:** biogas upgrading; pressure water scrubbing; dynamic control system

20世纪以来,人类活动对地球能源的消耗越来越大。人类目前使用的主要能源包括煤、石油、天然气,这些能源在短时间内不会再生,属于不可再生能源。生物质能源作为一种重要的可再生能源逐渐受到广泛关注<sup>[1]</sup>。生物沼气是生物质能源的一种。利用低劣生物质资源发酵而产生的生物沼气经过净化提纯后燃烧性能和天然气基本相同<sup>[2]</sup>,是天然气的良好替代品,符合当前能源的需要。

沼气脱碳过程主要是提高沼气中有效成分甲烷的含量,去除二氧化碳。目前国内外主要采用的沼气脱碳方法有变压吸附法、化学吸收法、加压水洗法、膜分离法等<sup>[3]</sup>。

加压水洗脱碳技术以其工艺相对简单、环保、可靠等特点,被广泛应用于生物沼气提纯过程中<sup>[4]</sup>。Rasi等<sup>[5]</sup>运用加压水洗技术,设计中试装置,将甲

烷体积分数提升到了(88±2)%。Läntelä等<sup>[6]</sup>在不同吸收压力、温度和吸收液流量条件下进行实验,得到产品气甲烷体积分数为86%~90%。但目前的研究多集中在工艺参数的选择上,针对加压水洗过程特点进行特定控制系统研究来提高脱碳效率的还相对较少。

本文中针对生物甲烷高压水洗脱碳过程,研究实际生产中不同变量的扰动对脱碳效率的影响,设计了针对加压水洗工艺特点的一套自动控制系统,并设计实验在装置上进行了验证分析。

## 1 加压水洗脱碳工艺

### 1.1 水洗脱碳原理

由亨利定律<sup>[7]</sup>,组分分压与液相中气体组分浓度的关系为:

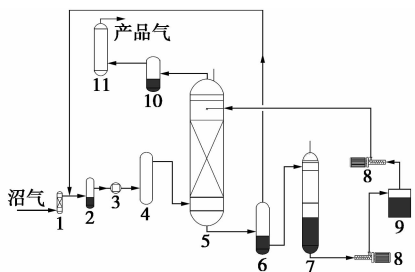
$$p_B = kx_B \quad (1)$$

式中,  $x_B$  为液相中气体组分的摩尔分数;  $k$  为亨利系数;  $p_B$  为气体组分的在气相中的平衡分压。

由式 1 可知, 不同气体在相同分压下, 气体组分的亨利系数越小, 其溶解度就越大。在 0 ~ 30℃ 条件下,  $\text{CH}_4$  在水中的亨利系数是  $\text{CO}_2$  的 25 ~ 30 倍, 即  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度远高于  $\text{CH}_4$  的溶解度。故可用水作为吸收剂吸收甲烷中的  $\text{CO}_2$ 。

## 1.2 加压水洗脱碳工艺结构

提纯装置包含吸收塔 (20 L, 高 180 cm, 直径 10 cm)、解析塔 (15 L, 高 150 cm, 直径 10 cm)、闪蒸罐 (高 50 cm, 直径 12.5 cm)、吸收剂储箱 (长 50 cm, 宽 50 cm, 高 60 cm)、脱硫塔 (高 50 cm, 直径 12.5 cm)、气液分离罐 (高 50 cm, 直径 12.5 cm)、干燥罐 (高 60 cm, 直径 12.5 cm)、增压系统等 (图 1)。吸收塔的填料层 (100 cm) 使用了不锈钢  $\theta$  环来增加气液接触面积。整个装置的沼气处理量为 10 L/min。原始沼气从沼气站通过管道进入脱硫塔首先脱除大部分硫化氢进入气液分离罐, 在气液分离罐中除去水蒸汽后由气体压缩机增压进入气体缓冲罐备用。沼气从吸收塔底部进入, 在填料层由吸收剂脱除大部分二氧化碳后从吸收塔顶部排出, 再经过气液分离罐和干燥罐得到产品气。



1—脱硫塔; 2—气液分离罐; 3—增压系统; 4—缓冲罐;  
5—吸收塔; 6—闪蒸罐; 7—解析塔; 8—吸收及循环泵;  
9—吸收剂储箱; 10—气液分离罐; 11—干燥罐

图 1 加压水洗脱碳工艺结构

吸收液的处理采用循环机制, 可以使吸收液循环使用。吸收液从储液槽经加压泵打入吸收塔, 从吸收塔上部喷洒出来, 与沼气进行逆向接触, 以充分吸收沼气中的二氧化碳。富二氧化碳的吸收液从吸收塔底部流出进入闪蒸罐, 闪蒸罐内与吸收塔相比压力较低, 一部分气体得以析出, 从闪蒸罐上部打入脱硫罐重新提纯。经过闪蒸后的吸收液进入解析塔解析再生, 再生后的吸收液被吸收剂循环泵打入储液槽循环使用。

## 2 加压水洗脱碳过程动态特性分析

以生物沼气加压水洗脱碳过程工艺结构为被控对象, 控制目标为: ①产品气符合我国车用压缩天然气标准要求<sup>[8]</sup>, 即  $\text{CO}_2$  体积分数  $\leq 3\%$ ; ②节能环保。操作变量对控制系统的动态性能影响很大, 选择合适的操作变量对控制系统至关重要。因此, 在设计控制系统前, 手动操作装置进行实验, 确定液气比、压力、温度等因素对脱碳过程的影响。

实验中使用的沼气为专门配制, 主要研究脱碳过程, 理想认为  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等其他微量气体在进入脱硫塔、气液分离罐后已全部去除, 故令  $\text{CO}_2$  体积分数为 45%,  $\text{CH}_4$  使用  $\text{N}_2$  替代, 体积分数为 55%。如果没有说明, 默认吸收压力为 0.8 MPa, 吸收温度为 11 ~ 12℃。

脱碳效果由  $\text{CO}_2$  脱除率表示, 其计算公式为<sup>[9]</sup>:

$$\Psi(\%) = [(\phi_{in} - \phi_{out}) / \phi_{in}] \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\Psi$  为  $\text{CO}_2$  脱除率,  $\phi_{in}$  为原始沼气中  $\text{CO}_2$  的摩尔比,  $\phi_{out}$  为产品气中  $\text{CO}_2$  体积分数。

### 2.1 液气比的影响

吸收剂流量与沼气进气流量的比值称为液气比。液气比实验结果如图 2 所示。由图 2 可知, 在实验的液气比范围内,  $\text{CO}_2$  脱除率随液气比的增加而增大。进气量不变, 液气比增加即吸收剂流量增加, 更多的  $\text{CO}_2$  溶于水, 进而提高了  $\text{CO}_2$  的脱除率。但在实际生产中, 更大的吸收剂流量不仅意味着更多的能量消耗, 同时更多的甲烷也会溶于吸收剂中。溶于水中的甲烷在解析过程中随  $\text{CO}_2$  一起排出, 而  $\text{CH}_4$  的温室效应是  $\text{CO}_2$  的 23 倍<sup>[10]</sup>, 因此应尽量减少溶于吸收剂的  $\text{CH}_4$  的量。故选择产品气  $\text{CO}_2$  体积分数低于 3% 的最小液气比值 (0.27) 作为控制系统的液气比设定值。

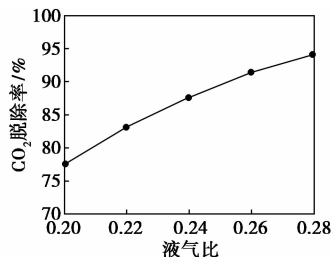


图 2 液气比对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响

### 2.2 吸收压力的影响

压力实验结果如图 3。由图 3 可以看出, 吸收压力从 0.4 MPa 增加到 0.8 MPa 的过程中,  $\text{CO}_2$  的

脱除率逐渐增大,到0.8 MPa时,已达到90%以上。由加压水洗脱碳原理可知,吸收压力越大,CO<sub>2</sub>在水中的溶解度越高,故CO<sub>2</sub>的脱除率越高。但从0.7 MPa后,随吸收压力的增加,CO<sub>2</sub>的脱除率增加并不非常明显。因此,选择0.7 MPa作为控制系统吸收压力的设定值。

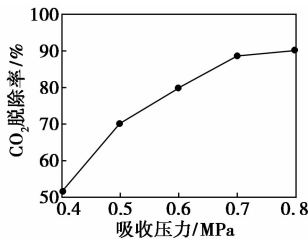


图3 吸收压力对CO<sub>2</sub>脱除率的影响

### 2.3 吸收温度的影响

温度实验结果如图4。由图4可知,在实验的温度范围内(10~20℃),随温度的升高,CO<sub>2</sub>的脱除率逐渐减小。随温度的升高,CO<sub>2</sub>在水中的溶解度降低,相同吸收剂用量条件下,CO<sub>2</sub>更容易饱和,致使CO<sub>2</sub>在水中溶解量减少,脱除率降低。因此低温有利于CO<sub>2</sub>的脱除。更低的温度意味着更多的能量消耗,这不利于达到节能的目的。所以选择产品气CO<sub>2</sub>体积分数低于3%的最高温度(12℃)作为控制系统吸收温度设定值。

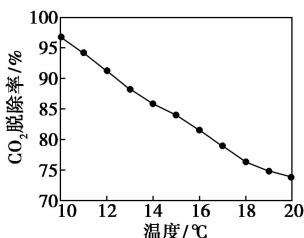


图4 吸收温度对CO<sub>2</sub>脱除率的影响

## 3 控制系统设计

目前国内的沼气脱碳大多只在理论研究阶段,将整套自动化提纯装置用于沼气提纯的还相对较少。在沼气脱碳高压水洗手动控制中,操作员无法兼顾各个环节,可能出现进气量与进液量比例失衡、吸收塔压力异常、吸收塔液位异常等问题。最终使提纯效率降低,造成产品气的品质下降,甚至有可能因为沼气泄漏而引起爆炸。因此,针对加压水洗过程的工艺特点和不同工况,结合计算机软硬件技术、新仪器仪表等设计自动控制方案是必要的。沼气加压水洗自动控制优势在于对脱碳过程中的进气量、

吸收塔塔压、吸收剂流量等的自动调控,从而达到安全生产、提高沼气中有效成分甲烷纯度的目的。

### 3.1 液气比控制方案

在实际生产中,沼气气源可能不稳定,使得沼气流量发生变化。根据前面的分析可知,液气比需要维持恒定,才能使脱碳过程既不会因为进液过少而导致产品气品质下降;也不会因为进液过多而使得过多甲烷排出污染环境。因此需要设计控制方案来控制吸收剂的流量。本文中设计了一种双闭环比值控制方案,如图5中所示。

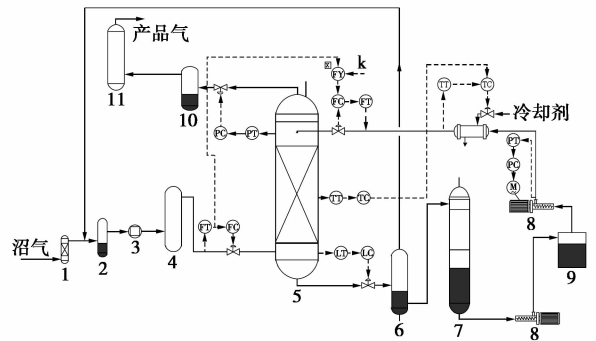


图5 双闭环比值控制方案

主动量为沼气流量,从动量为吸收剂流量。吸收剂流量跟踪沼气流量的变化而变化,实现沼气和吸收剂的精确流量比值。吸收剂闭环控制中,以沼气流量乘以比例系数作为吸收剂流量的设定值,通过控制器调节吸收剂流量调节阀的开度来控制吸收剂流量。沼气闭环控制可以克服由于气源不稳定造成的扰动。当吸收塔压力变化或由于较大扰动使沼气流量变化时,采用双闭环比值控制仍可使吸收剂流量与沼气流量保持所需比值。用计算机控制实现比值控制系统时,采用工程单位进行计算,不需计算仪表比值系数。

### 3.2 吸收塔液位控制方案

分析工艺可知,吸收塔内需要一定的液体停留,在吸收塔底部需要有一定的液位高度,以防止气体从塔底流出而造成泄露。液位不控时,吸收塔可能充满液体,吸收液从塔顶流出,影响产品气的品质。因此需要设计吸收塔液位控制方案。由于吸收剂进液量是随沼气进气量而改变的,因而需要调节塔底吸收剂的流出速率来控制吸收塔内的液位。选择吸收塔液位为被控变量,流出吸收塔吸收液流量为操作变量,设计闭环控制方案如图5所示。

### 3.3 吸收压力控制方案

吸收压力的影响因素有沼气的进气量和出气量、吸收液的进液速率与流出速率等。液气比和液

位控制方案对进气量、进液量和出液量进行了耦合,不宜再作为操作变量。故选择出气流量为操作变量来控制吸收压力,控制方案如图 5 所示。

### 3.4 吸收温度控制方案

由前面的实验可知,低温有利于提高二氧化碳的脱除率。实际生产中,设备所处的环境温度、吸收剂温度、沼气温度等均会对吸收温度产生影响。同时,设备(如吸收剂加压泵、压缩机等)的运行也会产生一定热量而影响吸收温度。

温度的改变方式主要是通过热交换,而热交换的过程时滞较大,故选用串级控制作为温度的控制策略。控制方案如图 5 中所示。选择吸收塔温度为主被控变量,进入吸收塔的吸收剂温度为副被控变量,操作变量为换热器的冷却剂流量。副回路可有效抑制加压泵、环境温度、吸收剂温度等带来的温度变化,主回路可以保证吸收过程的温度保持不变。

### 3.5 吸收剂加压泵控制方案

就目前的流量控制来看,主要采用的是阀门调节。这种方法采用增加局部阻力的原理调节流量,有一部分能量在阀门处损失掉了,不利于达到节能的目的。吸收液流量调节阀开度变化时,管路特性发生变化,进而使阀门两端压降发生变化。因此设计泵转速与泵出口压力的闭环控制。通过泵的出口压力调节变频器而调节泵的转速,以达到节能的目的。

## 4 实验与分析

根据设计的控制方案,对实际装置进行了改造,安装相应的传感器和执行器。并以西门子可编程控制器 S7-SR20 作为控制器,编写控制程序,实现控制方案,控制系统如图 6 所示。

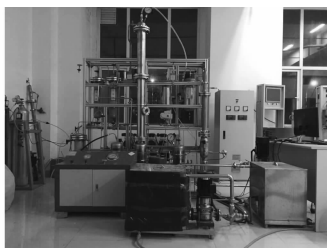


图 6 控制系统

对设计的沼气加压水洗控制系统进行实验,实验时间为 5 h,产品气 CO<sub>2</sub> 体积分数采样时间为 10 min,其他变量采样时间均为 5 min。实验前已对系统重复性、误差进行了验证,系统整体重复性良

好,产品气 CO<sub>2</sub> 浓度标准误差为 0.18%。

实验结果如图 7 所示。

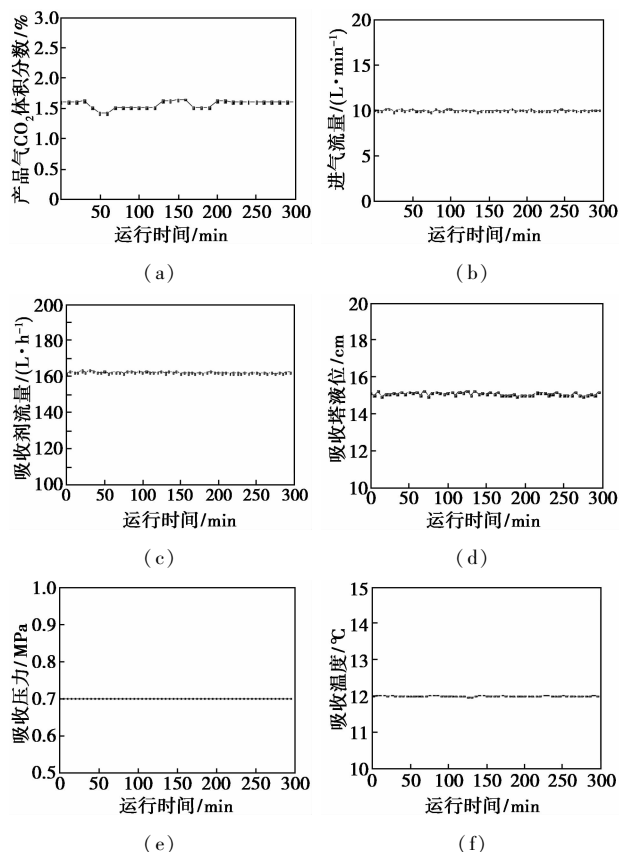


图 7 实验结果

从实验结果可以看出,在误差允许的范围内,各被控变量均稳定在设定值,控制效果良好。控制系统稳定性强,具有克服多种扰动的能力。产品气中 CO<sub>2</sub> 体积分数低于 1.7%,符合我国车用压缩天然气 CO<sub>2</sub> 体积分数应小于 3% 的标准。

## 5 结论

在沼气加压水洗脱碳过程中,增大液气比、升高压力、降低温度均有利于 CO<sub>2</sub> 的脱除。在选择的最优控制参数(液气比 0.27,吸收压力 0.7 MPa,吸收温度 12℃)条件下,设计针对加压水洗脱碳过程的自动控制系统。由实验结果可以看出,系统控制效果良好,CO<sub>2</sub> 脱除率高,产品气符合我国车用压缩天然气标准对 CO<sub>2</sub> 含量的要求。

### 参考文献

[1] Dian Andriani, Arini Wresta, Tinton Dwi Atmaja, et al. A review on optimization production and upgrading biogas through CO<sub>2</sub> removal using various techniques[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2014, 172: 1909 - 1928.

# 1 实验装置和方法

## 1.1 实验材料

实验中所用污泥来自石家庄污水处理厂,污泥呈黑色黏稠状,柔软,表面易氧化而变为灰绿色,有恶臭气味。污泥成分见表 1。

表 1 污泥干基的工业分析和元素分析 %

工业分析				元素分析				
Mad	Ad	Vd	FCd	Cd	Hd	Od	Nd	Sd
85.42	38.91	56.43	4.66	26.43	5.72	12.15	0.16	0.43

## 1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。整套装置在微负压密闭下进行,对尾气可有效回收。称取配有定量钢珠的污泥置于油浴烧瓶中,烧瓶在旋转蒸发器的带动下在恒温油浴锅内运动,污泥随烧瓶旋转均匀受热升温,与静态实验相比,增大了污泥的传热面,使污泥更有效地干化。干燥产生的蒸汽升至冷凝系统冷凝为水,滴落至冷凝水收集瓶中。气泵与冷凝器顶部相连,抽除未冷凝完全的多余尾气,通入尾气回收瓶进行尾气处理,以促进系统循环进行。

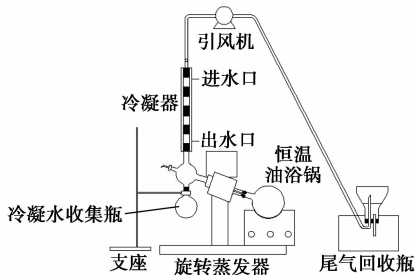


图 1 传导式污泥动态干燥装置

## 1.3 实验方法

按图 1 装置图搭建好整个实验系统。称取冷凝

液收集瓶和油浴瓶的净重,记为  $G_1$ 、 $G_2$ 。用自制针筒打取 70 g 污泥样品置油浴烧瓶中,在打取过程中,分别在污泥底部、中部及顶部铺设 2.38 mm 和 3.00 mm 的小钢珠共 50 余颗。小钢珠具有很好的传热性,在干燥过程中可起到搅拌、刮壁的作用。称取完成后,连接在旋转蒸发器上,浸浴在油浴锅的适当位置,固定转速为 20 r/min,开启气泵抽空。调整好装置,做气密性检验。

分别在 125、145、165、185、205、225℃ 温度下进行污泥油浴干燥,在冷凝液收集瓶中出现第一滴冷凝液时开始计时,每 5 ~ 10 min 记录冷凝液量,直至增加量在 30 min 内减为 1 滴为止。关闭恒温油浴锅,待冷却后关闭旋转电机和气泵,称取污泥剩余量和冷凝液质量。记各停留时间下的冷凝液及冷凝液收集瓶质量为  $L_i$ ,按式(1)计算污泥的干基含水率:

$$X = [l_0 - (L_i - G_1)] / M_1 \quad (1)$$

$$M_1 = M_0 - l_0 \quad (2)$$

式中,  $X$  为污泥的干基含水率,%;  $l_0$  为实验污泥的初始含水量,kg;  $M_1$  为实验污泥的干重,kg;  $M_0$  为实验污泥的初重,kg。

## 2 实验过程中污泥形态及其变化情况

根据实验状况,污泥在加热阶段初期,表面返潮,处于糊状,达到泡点后,气泡冒出剧烈,发生自由水的蒸发,有大量冷凝水析出;随着干燥的进行,污泥表面水泡逐渐减少,呈黏稠状附着在烧瓶壁面,表面有少许孔隙,此时发生间隙水的蒸发,冷凝水量增长均匀,如图 2;污泥干燥进入降速阶段时,近壁污泥表面变干脱落,小钢珠随烧瓶旋转刮壁面,此时发生毛细水和结合水的蒸发,污泥呈球状,表面坚硬,在烧瓶中翻滚,冷凝水产出缓慢,如图 3;在干燥末期,如图 4,球状污泥收缩产生裂纹,破裂成若干

(上接第 174 页)

[2] Arash Arami-Niya, Wan Mohd Ashri Wan Dauda, Farouq S Mjalli, et al. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(6): 776 - 784.

[3] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1633 - 1645.

[4] Ofori-Boateng C, Kwofie E M. Water scrubbing: A better option for biogas purification for effective storage[J]. World Applied Sciences, 2009, 5: 122 - 125.

[5] Rasi S, Lantela J, Rintala J. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process[J]. Fuel, 2014, 115: 539 -

543.

[6] Lantela J, Rasi S, Lehtinen J, et al. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling[J]. Applied Energy, 2012, 92: 307 - 314.

[7] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 113 - 114.

[8] 全国天然气标准化技术委员会. GB 18047—2000. 车用压缩天然气[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.

[9] 丁键, 杨祝红, 陆小华, 等. 二段式吸收塔强化水洗技术提纯沼气过程[N/OL]. 化工学报, (2016-07-20)[2016-08-30]. <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20160720.1550.004.html>.

[10] 刘畅, 马春燕, 陆小华. 大中型沼气工程高压水洗提纯工艺的模拟[J]. 可再生能源, 2014, 32(7): 1028 - 1032. ■