

农村地区沼气净化脱硫的试验研究

宫霁晖, 赵会军*, 赵书华, 张庆国 (江苏工业学院江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏常州213016)

摘要 [目的] 探讨天然气膜法创新性分离技术在农村沼气脱硫中的应用。[方法] 利用聚酰亚胺致密气体膜进行沼气脱硫, 研究进气流量、膜两侧压差、进气温度和渗透侧压力等对脱硫效果和传质通量的影响, 分析温度对分离效果的影响趋势。[结果] 结果表明, 含 H_2S 为 301 ng/m^3 的沼气, 可将硫含量降至 9 ng/m^3 以下, 完全符合国家管输标准 ($< 20 \text{ ng/m}^3$)。单级膜组件在膜两侧压差为 0.20 Mpa 、进气流量为 $0.30 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 脱硫效率最高, 达 97% 。进气温度 25°C , 原料气温度 $12 \sim 70^\circ\text{C}$, 在气体流量 $0.64 \text{ m}^3/\text{h}$, 两侧压差 0.21 Mpa 时, H_2S 和 CH_4 的传质速率相差6倍。[结论] 聚酰亚胺致密气体膜通过改变工艺条件可有效脱除 H_2S 酸气。

关键词 膜法脱硫; 聚酰亚胺致密气体膜; 沼气; 硫化氢

中图分类号 S216.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)16-06927-02

The Experiment Study on Desulfurization by Biogas Purification in Rural Area

GONG Ji-hui et al (Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213016)

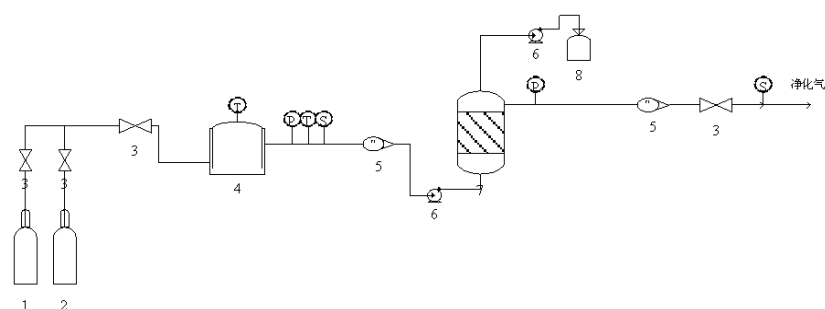
Abstract [Objective] The purpose was to discuss the application of natural gas membrane method innovation isolation technique in countryside methane desulfurization. [Method] The polyimide compaction gas membrane for carrying out the methane desulfurization was used to study the effect of inlet gas flow, differential pressure in bilateral membranous wall, inlet gas temperature and infiltration pressure on the desulfuration effect and mass transfer flux. Influence trends of the temperature on the separation impact was analyzed. [Result] The results showed that sulfur content was decrease to 9 ng/m^3 from 301 ng/m^3 it accorded with national duct transport standard ($< 20 \text{ ng/m}^3$). Desulfuration efficiency was the upmost of 97% when pressure difference in bilateral membranous wall was 0.20 Mpa and inlet gas flow was $0.30 \text{ m}^3/\text{h}$. The discrepancy of mass transfer flux between H_2S and CH_4 was 6 multiple under the conditions of inlet gas temperature of 25°C , raw material gas temperature of $12 \sim 70^\circ\text{C}$, gas flow of $0.64 \text{ m}^3/\text{h}$ and pressure difference in bilateral membranous wall of 0.21 Mpa . [Conclusion] The polyimide compaction gas membrane can effectively get rid of acid gas of H_2S by changing craftwork condition.

Key words Desulfurated by membrane method; Tight polyimide gas membrane; Methane; Sulfide

我国应用沼气的技术取得了良好的社会效应和经济效益^[1], 但沼气中不可避免的含有少量 H_2S 、 SO_2 等酸性气体, 对人体健康、金属管道及设备仪表可造成强烈腐蚀, 其中 H_2S 气体燃烧后生成 SO_2 , 易形成酸雨, 污染环境。笔者将天然气膜法创新性分离技术应用到农村沼气脱硫, 取得了良好的效果^[2-3]。

1 材料与试验方法

1.1 试验原理与过程^[3-5] 采用 CH_4 气代替沼气, 通过减压阀进入水浴池加热, 然后进入膜分离纤维管程, 酸性气透过膜进入壳程, 被真空泵抽走, 未渗透的气体作为产品气进行收集。由于 H_2S 气体有剧毒和强腐蚀性, 试验开始阶段要使用氮气进行扫气, 最后用气相色谱仪分析样品中的 H_2S 含量。各仪器显示稳定 20 min 后进行采样分析。试验流程见图1。



注: 1. 表示甲烷; 2. 表示氮气; 3. 表示阀门; 4. 表示水浴池; 5. 表示流量计; 6. 表示真空泵; 7. 表示固液分离器; 8. 表示净化气收集器。

Note: 1. CH_4 ; 2. N_2 ; 3. Valve; 4. Water-bath; 5. Flowrator; 6. (Vacuum) pump; 7. Separator; 8. Air collector.

图1 工艺流程

Fig.1 Diagram of process flow

1.2 试验装置 致密气体膜组件, 性能参数: 纤维内径 150

基金项目 江苏省常州市社会发展项目建设基金 (CS2007904)。

作者简介 宫霁晖 (1983-), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 研究方向: 天然气膜脱硫技术。* 通讯作者。

收稿日期 2008-03-26

μm , 纤维外径 $300 \mu\text{m}$; 有效工作长度 1.5 m , 纤维根数 $31\,000$ 根, 膜面积 60 m^2 , 膜组件直径 150 mm 。

以南京特种气体厂配制的 H_2S 含量为 301 ng/m^3 的 CH_4 气代替沼气, 进出口气体中 H_2S 含量用 WKL-201 型微库仑定硫仪测试, 其硫最小检测量达到 $5 \times 10^{-10} \text{ g}$, 完全满足该试验的要求, 液相浓度用标准滴定法确定。

1.3 数据处理 致密气体膜分离脱硫试验中, 考虑各参数对气体膜脱硫效率的影响, 脱硫率为式(1), CH_4 损失率由(2)确定, 混合气中 H_2S 传质通量 N 由(3)计算得到, 总传质系数 K 由(4)式表示, 分离系数由(5)式表示, 各式分别为:

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{C_{\text{in}} V_{\text{in}} - C_{\text{out}} V_{\text{out}}}{C_{\text{in}} V_{\text{in}}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{V_{\text{out}}(1 - C_{\text{out}})}{V_{\text{in}}(1 - C_{\text{in}})} \quad (2)$$

$$N = \frac{V_{\text{in}} C_{\text{in}} - V_{\text{out}} C_{\text{out}}}{A_m} \quad (3)$$

$$K = \frac{N}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4)$$

$$\text{分离系数} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{CH}_4}} \quad (5)$$

式中, V_{in} 、 V_{out} 表示进、出口处气体流量, m^3/h ; C_{in} 、 C_{out} 表示进、出口中 H_2S 浓度, mol/m^3 ; A_m 为膜面积, m^2 ; N 为传质通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 为气相中扩散组分 H_2S 进出组件前、后分压的算数平均值, Pa ; $K_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H_2S 总传质系数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; K_{CH_4} 为 CH_4 总传质系数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

2 结果与分析

2.1 进气流量对脱硫率和烃损失率的影响 膜两侧压力一定时, 流量较小, 脱硫率可保持较高水平。当进气流量增大时, 脱硫效率明显降低。增大膜两侧压差可提高脱硫效率, 当 $P = 0.20 \text{ MPa}$ 时, 脱硫效率最高达 97% 。为保证脱硫效

率,应保持较大膜两侧压差,并降低进气流量。 CH_4 损失率随着进气流量的增大而减小(图3)。脱硫效果和烃损失是相互制约的2个条件。

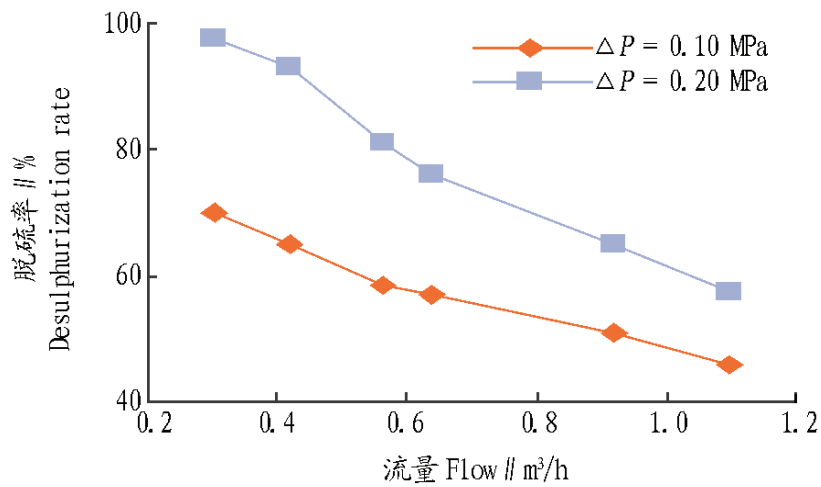


图2 进气流量对脱硫率的影响

Fig.2 Effects of inlet gas flow on desulphurization rate

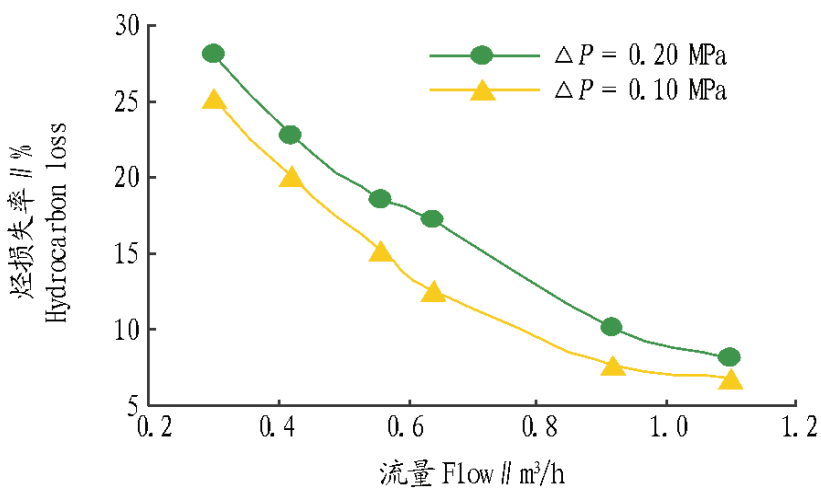


图3 进气流量与烃损失率的关系

Fig.3 Effects of inlet gas flow on hydrocarbon loss

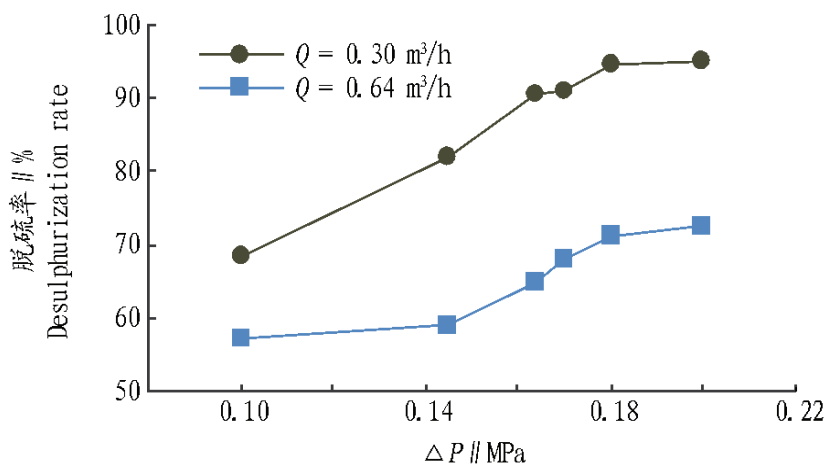


图4 膜两侧压差对脱硫率的影响

Fig.4 Effects of pressure in film on desulphurization rate

2.2 膜两侧压差对脱硫率的影响 由图4.5可知,脱硫效率随膜两侧压差增大而增加,这是因为管程压力增大使得 H_2S 的渗透压变大,同时也增加 CH_4 的传质通量,增大 CH_4 的损失率,造成了膜压差越大烃损失也越大的现象,两者不能兼顾。

2.3 温度对分离效果的影响 温度对气体在膜材料中的溶解度和扩散系数影响很大,也就影响到分离效果。在25条件下,选择原料气温度12~70的若干试验点,在气体流

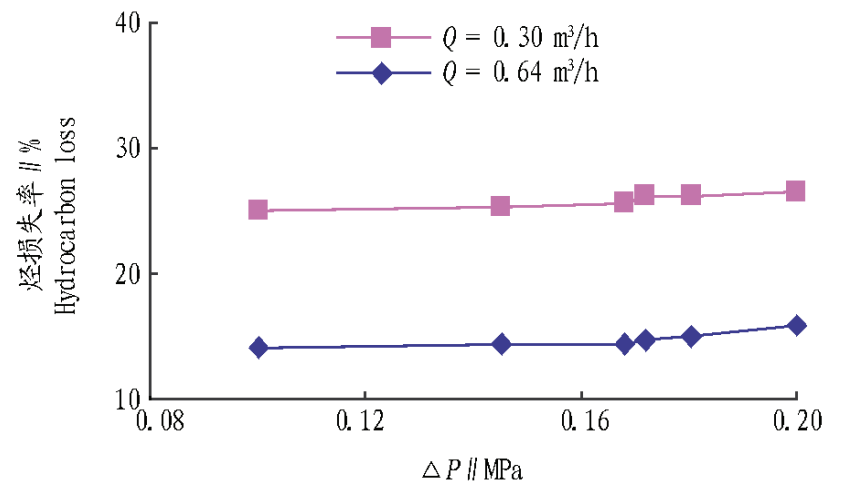


图5 膜两侧压差与烃损失率的关系

Fig.5 Effect of pressure in film on hydrocarbon loss

量 $Q=0.64\text{ m}^3/\text{h}$,两侧压差 $P=0.21\text{ MPa}$ 条件下进行了试验(表1)。

表1 温度对传质系数的影响

Table 1 Effects of temperature on mass transfer coefficient

| 温度 Temperature | H_2S 传质系数 $\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{ s}\cdot\text{MPa})$ H_2S mass transfer coefficient | CH_4 传质系数 $\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{ s}\cdot\text{MPa})$ CH_4 mass transfer coefficient |
|-------------------|--|--|
| 12 | 1.796 | 3.160 |
| 21 | 2.509 | 4.132 |
| 30 | 3.298 | 5.403 |
| 50 | 6.058 | 9.806 |
| 60 | 8.210 | 13.210 |
| 70 | 11.127 | 17.796 |

回归成经验关联式,如下式:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 1.325 \times 10^{-7} e^{0.0304T} \quad (6)$$

$$K_{\text{CH}_4} = 0.221 \times 10^{-7} e^{0.0298T} \quad (7)$$

从公式可知, H_2S 和 CH_4 的传质系数随温度按指数规律变化,趋势大致相同,但传质速率不同,相差6倍左右。

3 结论

(1) 在试验工况范围内,单级膜组件脱硫效率最高可达97%,将含 H_2S 量为 $301\text{ ng}/\text{m}^3$ 的原料气脱至 $9\text{ ng}/\text{m}^3$ 以下,远低于国家管输排放标准,该致密膜处理方法适用于集中沼气处理工艺。

(2) 传质系数 $K_{\text{H}_2\text{S}}$ 与 K_{CH_4} 随温度升高而增大,并呈指数规律,但传质速率不同,相差6倍左右,说明气体膜可通过改变工艺条件进行有效脱除 H_2S 酸气。

参考文献

- [1] 高先声. 生物质的能源利用生物质气化[J]. 太阳能学报,2002(1):5-8.
- [2] 张家忠,易红宏. 硫化氢吸收净化技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002(3):47-52.
- [3] LEWIS A. 膜分离优化天然气净化[J]. 天然气与石油,1997,15(3):22-24.
- [4] DALRYMPLE DA. An overview of liquid redox sulfur recovery[J]. Chem Eng Prog, 1989,85(3):43-48.
- [5] RUTHVEN D M Principles of adsorption and absorption process[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.