
FASE

前沿研究：新“膜法”利用绿色氨水实现沼气高值化

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25249.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

FASE 前沿研究：新“膜法”利用绿色氨水实现沼气高值化。论文标题：VALORIZATION OF BIOGAS THROUGH SIMULTANEOUS CO₂ AND H₂S REMOVAL BY RENEWABLE AQUEOUS AMMONIA SOLUTION IN MEMBRANE CONTACTOR(新膜法利用绿色氨水实现沼气高值化)

期刊：Frontiers of Agricultural Science Engineering

作者：Tao SUN, Wenlong LI, Jiandong WEI, Long JI, Qingyao HE, Shuiping YAN

发表时间：15 Sep 2023

DOI：10.15302/J-FASE-2022473

微信链接：[点击此处阅读微信文章](#)

畜禽废弃物资源化与碳中和

Valorization of Livestock Waste and Carbon Neutrality

专辑文章介绍

· 第十篇 ·

论文ID

Valorization of biogas through simultaneous CO₂ and H₂S removal by renewable aqueous ammonia solution in membrane contactor

新膜法利用绿色氨水实现沼气高值化

出版年份：2023年

第一作者：孙涛

通讯作者：晏水平、贺清尧

✉：yanshp@mail.hzau.edu.cn, qingyao.he@mail.hzau.edu.cn

作者单位：华中农业大学工学院

Cite this article :

Tao SUN, Wenlong LI, Jiandong WEI, Long JI, Qingyao HE, Shuiping YAN. VALORIZATION OF BIOGAS THROUGH SIMULTANEOUS CO₂ AND H₂S REMOVAL BY RENEWABLE AQUEOUS AMMONIA SOLUTION IN MEMBRANE CONTACTOR. *Front. Agr. Sci. Eng.*, 2023, 10(3): 468 – 478
<https://doi.org/10.15302/J-FASE-2022473>

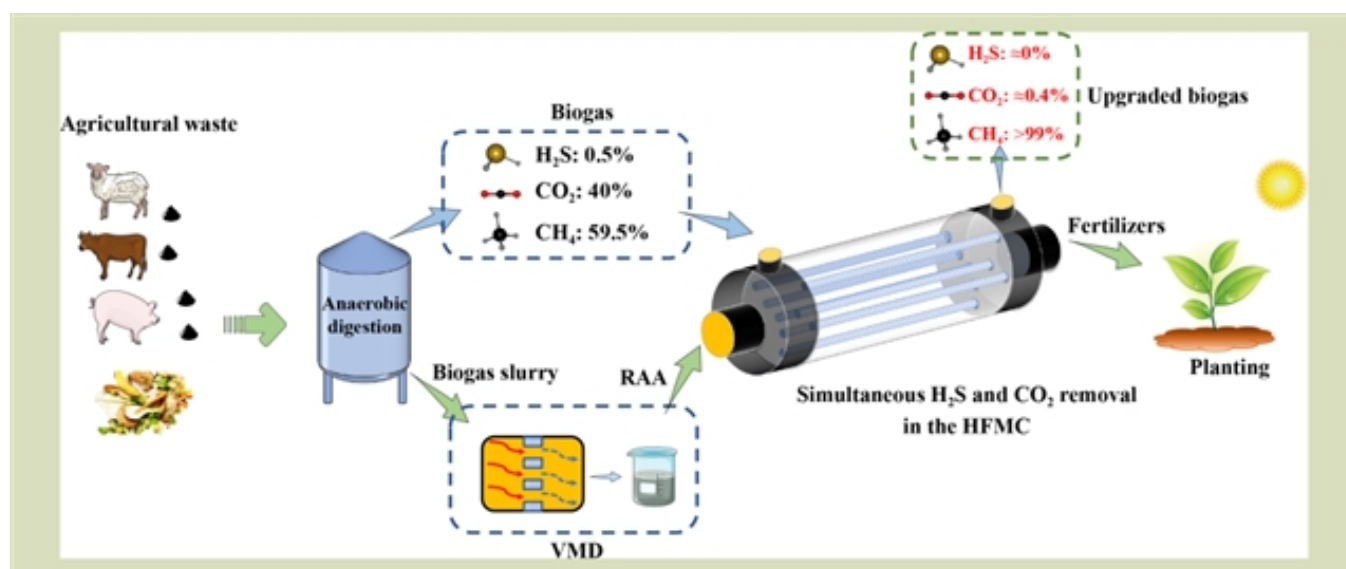
· 文章摘要 ·

将沼气转化为生物甲烷不仅可以提高沼气作为汽车燃料或天然气替代品的利用率，还可以减少温室气体排放。结合绿色能源工程原理，从沼液中提取的可再生氨水（RAA）溶液在中空纤维膜接触器中可联合脱除H₂S和CO₂。本研究采用混合了乙醇、乙酸、丙酸、丁酸和NH₄HCO₃等典型杂质的氨水溶液模拟RAA。与典型的物理吸收（H₂S脱除率：48%）相比，0.1 mol · L⁻¹ NH₃的RAA溶液可脱除沼气中97% H₂S。当NH₃浓度由0.1增加到0.5 mol · L⁻¹时，CO₂吸收通量由0.97提高到1.72 mol · m⁻² · h⁻¹。RAA所含有的杂质中，乙醇对CO₂吸收的影响较小，而其他杂质如乙酸等对CO₂吸收有显著的负面影响。但杂质对H₂S脱除率的影响较小，RAA可脱除沼气中98%以上H₂S气体。本文通过研究各项操作参数对酸性气体脱除的影响，为沼气提纯工艺的绿色发展提供了工程建议。

· 文章亮点 ·

1. 研究了沼气中H₂S和CO₂的联合脱除。
2. 从沼液中获得的可再生吸收剂用于膜接触器当中。
3. 膜吸收可脱除沼气中98%以上的H₂S。
4. 可再生氨水中杂质对H₂S脱除率的影响可忽略。

· Graphical abstract ·



· 研究内容 ·

研究背景

沼气由废弃有机物厌氧消化产生，是一种典型的可再生绿色能源。为了从沼气中获得生物燃料甲烷，必须脱除其中CO₂和H₂S等杂质气体，这一过程被称为沼气提纯。沼气提纯技术不仅可以增加沼气工程经济收入，还可以减少温室气体排放。目前，最成熟的沼气提纯技术——化学吸收，可以同时脱除CO₂和H₂S，并且其甲烷损失可忽略，因此可能是沼气提纯的良好选择。然而化学吸收也面临高的系统能耗和CO₂吸收剂损失的问题。为了避免化学吸收法的这些缺点，科研人员开发了无需再生即可吸收和固定酸性气体的可再生吸收剂。可再生氨水溶液便是一种很有潜力的可再生吸收剂，因为它极易从工业废水和厌氧发酵产物沼液中回收获得，此外其吸收酸性气体饱和后，亦可作为农业氮肥安全使用。但是，与工业氨水溶液不同，可再生氨水溶液具有较低氨氮浓度的特点。因此，采用可再生氨水进行沼气提纯的气液反应器应合理选择。

气液膜接触器具有接触面积大、传质速度快、设备体积小、操作灵活性好等优点。在膜接触器中，氨水溶液的氨氮浓度大于2 mol · L⁻¹时，膜表面与膜孔内可能会产生铵盐晶体，从而引发膜堵塞问题，从而降低传质。因此，在膜接触器中使用低氨氮浓度的可再生氨水溶液进行沼气提纯是较为合理的。基于此，本研究在中空纤维膜接触器中使用低氨氮浓度的RAA溶液联合脱除CO₂和H₂S。本文首先研究了氨氮浓度对CO₂和H₂S脱除率的影响，然后研究了RAA中微量杂质对脱除率的影响，同时考察了操作参数对CO₂和H₂S脱除率的影响。

不同吸收剂的比较

沼液经过真空膜蒸馏可获得低浓度可再生氨水。本研究采用纯水、RAA和KOH溶液作为吸收剂，并构建了膜吸收沼气中CO₂和H₂S试验系统(图1)。研究发现，化学吸收(RAA和KOH溶液)效果优于物理吸收(纯水)。三种吸收剂共同表现出：CO₂和H₂S吸收通量在试验初始阶段达到最高，随着CO₂和H₂S负荷增加而下降。此外，H₂S脱除率远高于CO₂脱除率，因为CO₂初始浓度远大于H₂S，且H₂S在吸收剂中溶解度大于CO₂溶解度。当CO₂负荷大于0.05 mol · L⁻¹时，RAA的CO₂吸收通量逐渐高于KOH溶液。因此RAA具有在高酸性气体负荷下进行稳定快速吸收的潜

力。RAA在循环吸收过程中，CO₂吸收通量随CO₂负荷增加呈线性下降，CO₂负荷对H₂S吸收通量和H₂S脱除率影响较小。但高CO₂负荷易导致已吸收H₂S解吸，因此需控制操作时间，避免造成H₂S再生。

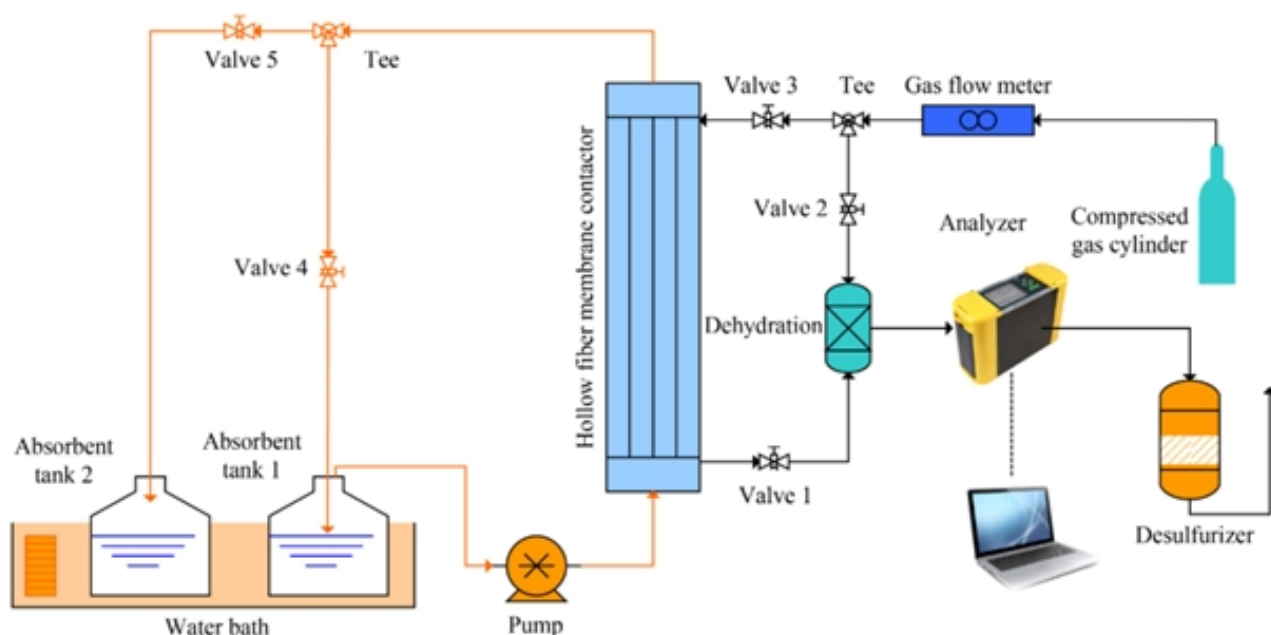


图1 膜吸收沼气中CO₂和H₂S试验系统。

可再生氨水吸收剂固有属性影响

1. 氨氮浓度对膜吸收性能影响

研究表明，CO₂脱除性能随RAA溶液氨氮浓度增加而增强。当氨氮浓度由0.1提高至0.5 mol · L⁻¹时，CO₂吸收通量从0.97提升至1.72 mol · m⁻² · h⁻¹，CO₂脱除率从42%提升至96%。氨氮浓度对H₂S吸收通量影响较小，当氨氮浓度为0.1 mol · L⁻¹时，H₂S亦可被全部脱除。氨氮浓度作为绿色氨水吸收剂的重要属性，受氨氮回收的工艺和操作时间所影响，浓度可达到1 mol · L⁻¹以上，但高浓度氨水在中空纤维膜接触器中进行吸收可能存在结晶或膜润湿的现象，进而影响膜吸收性能。所以利用氨水进行沼气提纯时，在不影响正常膜吸收的情况下，提升氨氮浓度，可以更好地脱除沼气中CO₂。

2. 杂质对膜吸收性能影响

本研究测试了0.1 mol · L⁻¹ RAA中不同类型杂质（乙醇、乙酸、丙酸、丁酸和CO₂）及其浓度（0.01 – 0.05 mol · L⁻¹）对CO₂和H₂S吸收性能的影响。结果表明乙醇对CO₂吸收的影响较小，其CO₂吸收通量保持在0.93 mol · m⁻² · h⁻¹，CO₂脱除率也保持在39%，而其他杂质影响较大。其中RAA溶液中含有的CO₂杂质和乙酸对CO₂吸收通量有显著负面影响。当RAA溶液中CO₂杂质和乙酸浓度增加到0.05 mol · L⁻¹时，CO₂吸收通量下降至0.48 mol · m⁻² · h⁻¹。杂质对H₂S脱除率影响微小，含杂质的RAA溶液可吸收沼气中98%以上的H₂S。所以RAA在低杂质含量条件下更有利于沼气提纯。

膜吸收操作参数优化

本研究考察了循环吸收情况下，吸收剂温度 (25 , 45 , 55 和 65) 对膜吸收CO₂和H₂S性能影响。在气液流量分别为50和400 mL · min⁻¹的条件下，不同温度之间酸性气体吸收速率关系为：25 > 45 > 55 > 65 。并且吸收剂温度为25 时，酸性气体吸收通量和对应负荷均为最高。因此，低温RAA溶液更有利于吸收沼气中酸性气体。

常温、单次吸收情况下，测试了RAA流量 (10 – 70 mL · min⁻¹) 和沼气流量 (0.1 – 1.0 L · min⁻¹) 对膜吸收性能影响。如图2 (a) 和 (b) 所示：酸性气体吸收通量随沼气流量增加而增加，但酸性气体脱除率与之相反。当沼气流量为0.1 mL · min⁻¹时，可从沼气中脱除99%以上CO₂。当沼气流量小于0.4 L · min⁻¹时，H₂S脱除率可达99%以上。随着气体流量的增加，膜内壁面边界层变薄，传质过程阻力减小，进而导致酸性气体吸收通量增大；与此同时，气体流量的增加也大大缩短气体在膜内的停留时间，使得中空纤维膜接触器壳侧出口酸性气体浓度升高，进而导致高气体流量下的脱除效果较差，此为酸性气体脱除率与其通量变化趋势相反的原因。

如图2 (c) 和 (d) 所示：增加RAA溶液流量可同时提高酸性气体吸收通量和脱除率。当RAA溶液流量从10增加到70 mL · min⁻¹时，CO₂吸收通量从0.93提升至1.47 mol · m⁻² · h⁻¹，CO₂脱除率从6.72%提升至65%。当RAA溶液流量大于50 mL · min⁻¹时，可有效脱除H₂S。综上所述，低温、高吸收剂流量和低沼气流量是RAA在中空纤维膜接触器中进行CO₂和H₂S联合脱除的最佳操作条件。

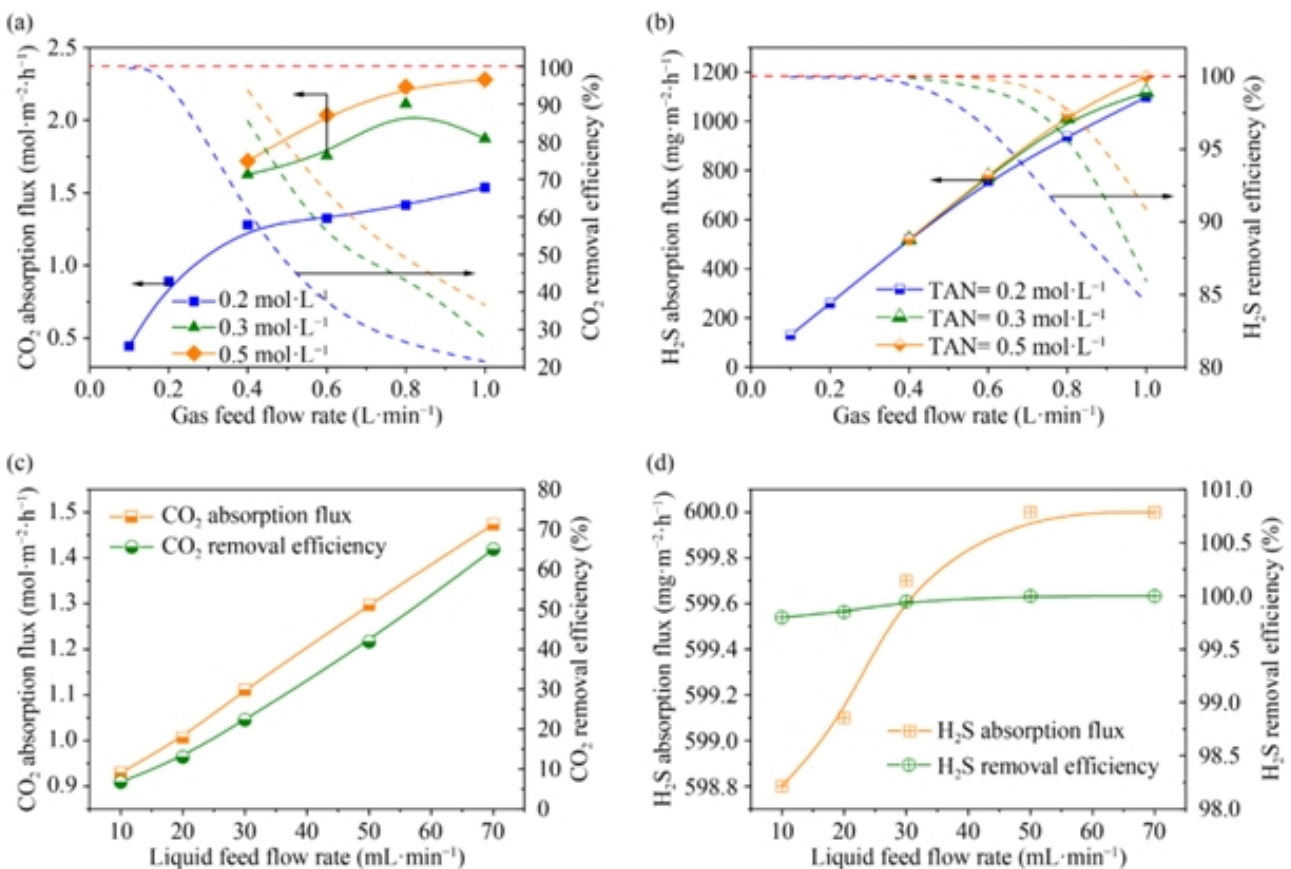


图2 气液流量对沼气中CO₂和H₂S膜吸收性能的影响。

· 结论 ·

膜吸收是沼气提纯的重要途径之一。本研究展示了一种新颖、经济、环保的利用膜接触器联合脱除沼气中CO₂和H₂S的解决方案。该解决方案可以减少沼气中酸性气体的危害，也为未来的绿色能源工程提供了一种简单的碳负排放技术。从废液或沼液中回收的RAA可有效解决高能耗问题。此外，沼气酸性气体饱和的RAA溶液可用于农业施肥。与以纯水为吸收剂相比，采用0.1 mol · L⁻¹

RAA溶液的化学吸收对H₂S的脱除率达到97%以上。当RAA溶液中氨氮浓度从0.1增加到0.5 mol · L⁻¹时，CO₂脱除率从42%提高到91%。杂质对H₂S脱除率的影响较小，RAA对H₂S脱除率达98%以上。本研究的运行参数优化表明，低温有利于提高酸性气体的吸收通量，也有利于提高酸性气体的吸收能力。当吸收通量增大时，CO₂和H₂S的脱除率随沼气进料流量的增大而降低。而提高进料吸收流量可以提高CO₂和H₂S的脱除率和通量。

编辑 唐静月 李云舟

审稿 许建香



阅读原文请点击VALORIZATION OF BIOGAS THROUGH SIMULTANEOUS CO₂ AND H₂S REMOVAL BY RENEWABLE AQUEOUS AMMONIA SOLUTION IN MEMBRANE CONTACTOR



免费专辑文章请点击畜禽废弃物资源化与碳中和



《前沿》系列英文学术期刊

由教育部主管、高等教育出版社主办的《前沿》(Frontiers)系列英文学术期刊,于2006年正式创刊,以网络版和印刷版向全球发行。系列期刊包括基础科学、生命科学、工程技术和人文社会科学四个主题,是我国覆盖学科最广泛的英文学术期刊群,其中12种被SCI收录,其他也被AHCI、Ei、MEDLINE或相应学科国际权威检索系统收录,具有一定的国际学术影响力。系列期刊采用在线优先出版方式,保证文章以最快速度发表。

中国学术前沿期刊网

<http://journal.hep.com.cn>

Frontiers Journals

- Covering the fields of natural sciences, engineering, life sciences and social sciences & humanities
- Indexed by SCI, A&HCI, Ei, MEDLINE, Scopus, etc.
- Worldwide available
- Online first publishing
- Co-published by Springer, etc.

Content available online
<http://journal.hep.com.cn>

来源: Frontiers of Agricultural Science & Engineering

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有, 请勿用于商业用途, [爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发