

反吹过程对等比例变压吸附法分离富集低浓度含氧煤层气的影响^①李永玲^② 刘应书 杨 雄 孟 宇 张传钊

(北京科技大学机械工程学院 北京 100083)

摘 要 在 Coward 爆炸三角形的基础上分析研究了低浓度煤层气(甲烷浓度低于 30%)吸附富集过程的安全性,提出了一种安全分离富集低浓度煤层气的方法——等比例变压吸附(PPSA)法,并且通过实验研究了用 PPSA 法时增加反吹过程对低浓度煤层气吸附富集效果和安全性的影响。结果表明:循环步骤中设置反吹过程有利于降低排放气中甲烷和氧气的体积分数。反吹时间越长,排放气中甲烷和氧气体积分数越低,但会使解吸气即产品气中甲烷浓度降低。为了确保低浓度煤层气吸附富集过程的安全性,可以适当地对吸附塔进行反吹,降低排放气中氧气浓度,使之处于安全范围内。但是反吹时间不宜过长,以免使解吸气中甲烷浓度降低过多,使产品气品质不满足后续设备的使用要求。

关键词 低浓度,含氧,煤层气,等比例变压吸附(PPSA),反吹过程

0 引言

煤层气是指存于地下煤层中的天然可燃气,主要成分是甲烷。由于利用技术的不完善,我国煤层气利用率非常低,使得每年向大气中排放大量的甲烷约 200 亿 m^3 ,占世界采煤排放甲烷总量的 45%,相当于 2100 多万吨标准煤,超过天然气西气东输的总量,造成了大量的资源浪费^[1]。目前国内甲烷含量 <30% 的煤层气主要采用焚烧销毁或放散的办法处理。这种处理不仅浪费了优质能源,而且造成了温室气体的排放。我们必须注意到:甲烷的温室效应是二氧化碳的 21 倍,对臭氧层的破坏能力是二氧化碳的 7 倍;甲烷对全球气候变暖的贡献占 15%,仅次于二氧化碳^[2,3]。因此,我们必须加强对煤层气利用的研究,改变目前的状况。煤层气利用的关键是甲烷的浓缩富集,如果将低浓度煤层气中的甲烷浓度富集到 30% 以上,就可将其广泛应用于各化工领域,起到优化能源结构和减少温室气体排放的作用。目前混合气体分离富集的技术主要有深冷分离技术、吸收法、膜分离法和变压吸附(pressure swing adsorption, PSA)^[4]。其中,PSA 方法由于具有能耗低、操作灵活方便、常温下连续运行、投资小、运

行费用低等优势而成为最受关注的低浓度分离富集的技术^[5,6]。但常规 PSA 方法在富集过程中甲烷体积分数容易进入爆炸极限,存在安全隐患。目前国内对低浓度煤层气的 PSA 分离研究工作主要是采用 PSA 技术对模拟煤层气的 CH_4/N_2 混合气体进行分离研究^[7,8],没有考虑含氧煤层气在分离过程中存在的安全隐患,不能为低浓度含氧煤层气的富集工艺的设计提供依据。笔者以甲烷浓度小于 30% (体积浓度)的含氧煤层气为研究对象,对 PSA 分离富集低浓度煤层气的安全特性进行了分析,提出了一种安全的分离富集低浓度煤层气方法——等比例变压吸附(proportion PSA, PPSA)^[9],并通过实验研究了反吹过程对 PPSA 法分离富集低浓度煤层气的效果和安全性的影响。

1 实验

1.1 安全性分析

关于煤矿瓦斯的爆炸性问题,国内外学者进行了大量的研究工作,目前公认的是美国学者 Hhghes 和 Raybould 于 1960 年提出的 Coward 爆炸三角形理论。根据 Coward 爆炸三角形,甲烷在空气中的爆炸极限为 5%~15%,当氧气体积分数低于 12% 时混

① 863 计划(2009AA063201),北京市自然科学基金(3113031)和中央高校基本科研业务费专项资金(FRF-MP-11-001B, FRF-AS-10-005B)资助项目。

② 女,1981 年生,博士,讲师;研究方向:煤层气分离富集,沼气提纯,生物质热解气化;联系人, E-mail: yl_li03@mc.ustb.edu.cn (收稿日期:2011-10-25)

合气体不具有爆炸性。

Coward 爆炸三角形描述的是不同浓度甲烷与空气或者富氮空气的混合物的爆炸危险性,然而在低浓度煤层气变压吸附富集过程中,甲烷、氮气和氧气的浓度在不停地变化,会发生甲烷与富氧空气混合的现象,这种混合气体的爆炸危险性无法在 Coward 爆炸三角形中体现出来,因此必须将 Coward 爆炸三角形扩展到全浓度范围,才能用来分析低浓度煤层气富集过程的安全性。中科院理化所的吴剑锋等人在 Coward 爆炸三角形的基础上,将甲烷、氮气和氧气的比例扩展到了全浓度范围,画出了常温常压下三元气体任意比例混合的爆炸三角形范围,如图 1 所示。

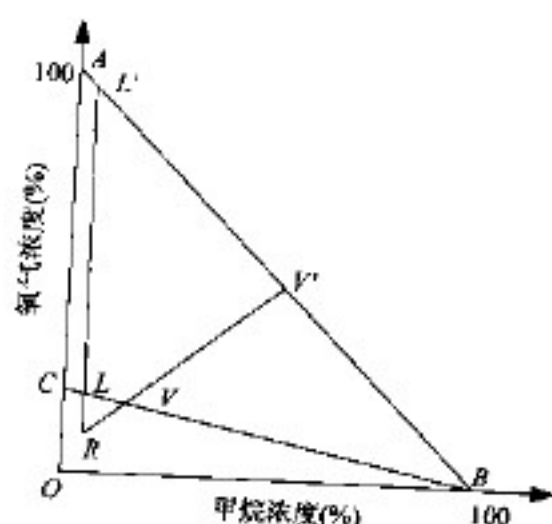


图 1 CH_4 、 N_2 和 O_2 全浓度爆炸范围的爆炸极限

图 1 中 AB 直线为甲烷和氧气的混合浓度线, BC 直线为甲烷和空气的混合浓度线。R 为爆炸临界点, RL 和 RV 分别为甲烷与空气或富氮空气混合的下限线和上限线。三角形 RLV 为 Coward 爆炸三角形,三角形 RL'V'即为甲烷、氮气和氧气在全浓度范围内的爆炸三角形。作者根据相关文献,对图 1 中 RL 和 RV 的解析方程进行修正,得到甲烷在全浓度范围内的爆炸上限线方程为

$$\text{CH}_4(\text{浓度}) = 1.96 \times \text{O}_2(\text{浓度}) - 18.53 \quad (1)$$

对于爆炸下限,由于甲烷在空气中的爆炸下限为 5%,在氧气中的爆炸下限也约为 5%,因此甲烷在全浓度范围内的爆炸下限线可以直接取为

$$\text{CH}_4(\text{浓度}) = 5 \quad (2)$$

如果采用常规的变压吸附方法,使用单一吸附剂富集低浓度煤层气,在吸附过程中甲烷浓度会进入爆炸极限,存在安全隐患。笔者提出了一种安全的分离富集低浓度煤层气方法——等比例变压吸附(PPSA),采用活性炭(active carbon, AC)和碳分子筛(carbon molecular sieves, CMS)作为混合吸附剂,

通过调节混合吸附剂中 AC/CMS 质量比,使低浓度煤层气中甲烷和氧气能按比例同时被吸附,确保整个吸附富集过程中吸附器内、排放气以及解吸气中的甲烷和氧气浓度都处于安全范围内,实现低浓度煤层气的安全有效吸附富集。

PPSA 法分离富集低浓度煤层气的安全性通过保证解吸气、排放气不具有爆炸性实现,因此必须保证解吸气浓度不进入爆炸区,即要求氧气浓度低于此时甲烷浓度。当解吸气甲烷浓度为 30% 时,根据式(1)计算出的上限氧气浓度为 24.76%,也就是说只要甲烷浓度不低于 30%,而氧气浓度不超过 24.76%,解吸气就不具有爆炸性。而对于排放气而言,只要保证排放气中氧气浓度低于 1%,则不会发生爆炸。

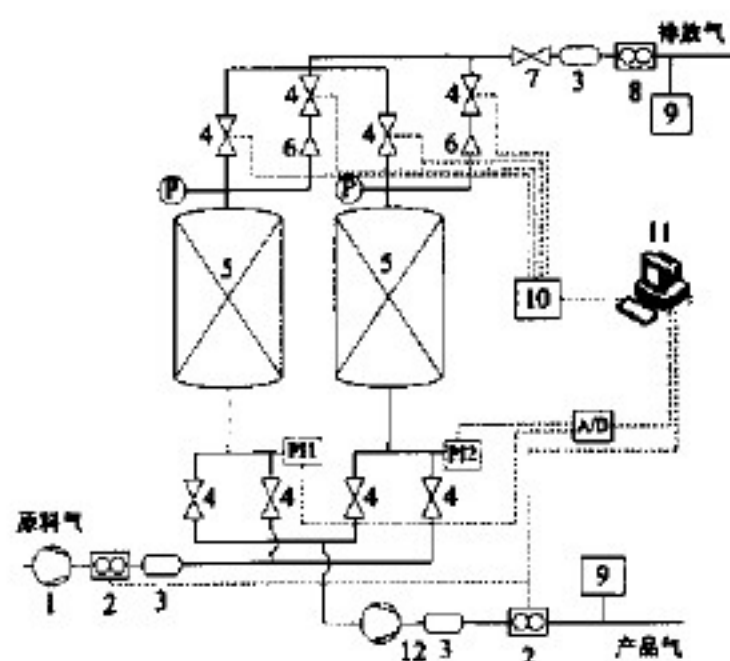
1.2 反吹过程

文献[10]指出在混合体系中,其它组分不管在吸附相还是游离相中的存在都会降低重组分的吸附量。当其它组分在混合体系中为强吸附组分时,它在气相中的影响作用强于其在吸附相中的影响作用。因此可以在 PAS 流程的抽真空解吸步骤后采用反吹方式降低重组分在吸附相和气相中的分压,使吸附剂再生得更彻底。相关研究^[11]表明反吹对回收率和产品气纯度均有很大的影响,为了获得较高的回收率和产品气纯度,采用平衡控制型吸附剂分离轻组分的气体分离系统,一般需要用产品气反吹吸附塔中的重组分^[12]。然而对于低浓度煤层气的吸附过程,由于解吸气为产品气,而反吹过程是用另一塔产生的一部分排放气对抽真空后的解吸塔进行逆流反吹,因此反吹过程虽然可以降低排放气中重组分的体积分数,但它也会降低解吸气中重组分气体的体积分数。本文以甲烷和空气的混合物模拟低浓度煤层气作为研究对象,分析反吹过程对等比例吸附法分离富集低浓度煤层气效果和安全性的影响。

1.3 实验装置

本文以甲烷与空气的混合气模拟低浓度煤层气,实验前将配好的模拟低浓度煤层气储存在气囊中。图 2 为低浓度煤层气吸附富集实验装置。该实验装置通过可编程逻辑控制器(PLC)控制电磁阀的开关,以实现低体积分数煤层气分离过程的循环连续进行。低浓度煤层气经压缩机升压后,经控制阀的开闭,交替流入两个装有活性炭和碳分子筛混合吸附剂的吸附塔。煤层气流经吸附塔时甲烷和部分氧气被混合吸附剂吸附停留在吸附塔内,富氮气体

从吸附塔的上端排出。富甲烷的产品气即解吸气从吸附塔下端抽出,解吸压力约为 25kPa。为了使排放气流量和浓度稳定,在真空泵的出口设置了一个缓冲罐。在解吸气和排放气出口分别设置取气口,用于分析解吸气和排放气中甲烷和氧气浓度。原料气与解吸气流量由质量流量计测量。循环时序通过 PLC 控制器实现。



1-压缩机; 2-质量流量计; 3-缓冲罐; 4-电磁阀; 5-吸附塔;
6-节流子; 7-单向阀; 8-流量计; 9-取气口; 10-PLC;
11-上位计算机; 12-真空泵; P-压力表; PI-压力传感器; A/D-采集卡
图2 低浓度煤层气吸附富集实验装置

两塔 PPSA 过程的循环时序如图 3 所示,每个吸附塔都要经历充压、吸附、均压降、抽真空、清洗、均压升 6 个步骤。实验条件见表 1。

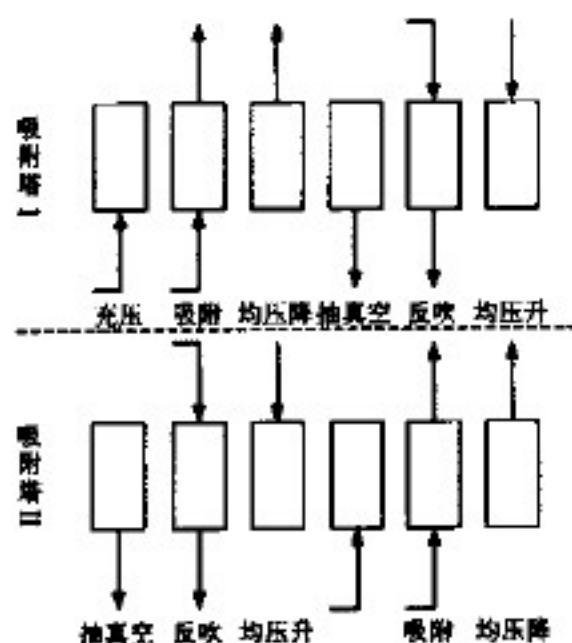


图3 PPSA 实验的循环过程

表1 PPSA 实验条件

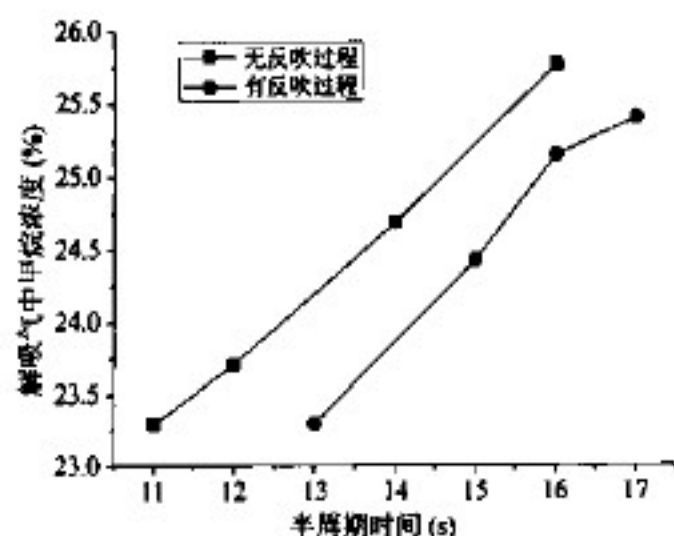
PPSA 实验	I	II	III	IV
原料气中甲烷浓度(%)	18.2	18.2	20	20
吸附塔高度(mm)	280	280	280	280
吸附塔直径(mm)	36	36	36	36
充压时间(s)	1.6	1.6	1.6	1.6
上均压时间(s)	0.6	0.6	0.6	0.6
下均压时间(s)	0.2	0.2	0.2	0.2
AC/CMS	0.28	0.28	0.28	0.28
吸附压力(kPa)	320	320	280	320

2 实验结果及讨论

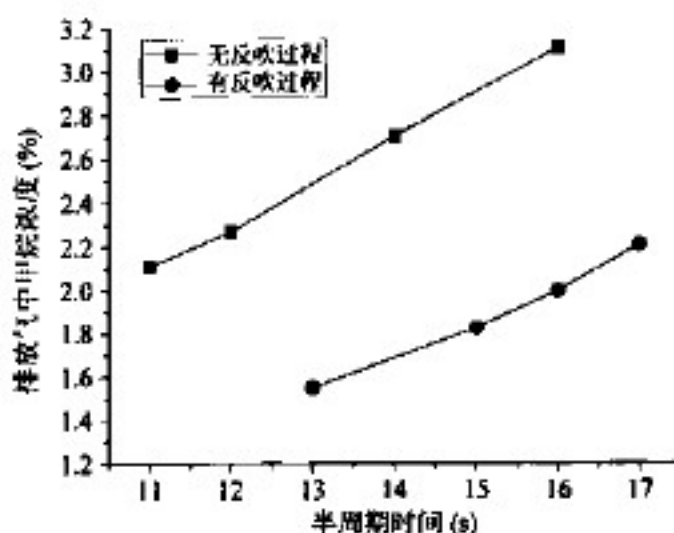
2.1 反吹过程对低浓度煤层气吸附富集效率和安全性的影响

为了研究反吹过程对等比例吸附法分离富集低浓度煤层气效果和安全性的影响,在充压时间、均压时间、节流子孔径等实验条件不变的前提下,对比了有无反吹过程时,解吸气和排放气组分浓度的变化。其中无反吹过程的实验条件如表 1 中实验 I 所示,有反吹过程的实验条件如表 1 中实验 II 所示,反吹时间为 5s。

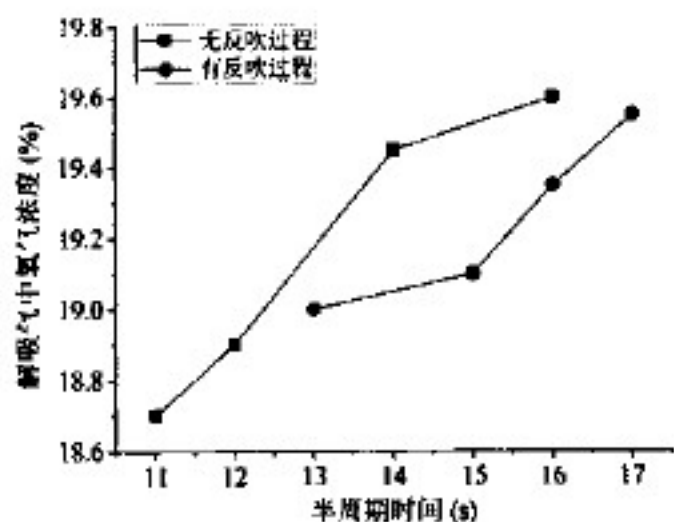
图 4 描绘了反吹过程对解吸气和排放气中甲烷、氧气浓度的影响规律。由图 4(a)和图 4(b)可知,当半周期从 13s 增加到 17s 时有反吹过程的解吸气中甲烷体积分数由 23.3% 增大到了 25.4%,排放气中甲烷体积分数则由 1.6% 增大到了 2.2%,与同等实验条件下无反吹过程对比发现,有反吹条件下解吸气和排放气中甲烷浓度都要低于无反吹时的情况,但甲烷浓度下降的不多,约为 1%。从图 4(c)可以看出,当半周期从 11s 增加到 16s 时,无反吹条件下的解吸气中氧气浓度从 18.7% 增加到 19.6%,而有反吹过程时,解吸气中氧气浓度在半周期 17s 时也只有 19.55%,低于无反吹过程时的情况。虽然有无反吹过程时,解吸气中氧气浓度都小于根据式(1)计算出的安全值,但是反吹过程的增加,可以降低解吸气中氧气浓度,远离潜在爆炸区。从图 4(d)可以看出,当半周期从 11s 增加到 16s 时,无反吹条件下的排放气中氧气浓度均大于 10%,增加反吹过程后,可以显著地降低排放气中氧气浓度,到 17s 时氧气浓度约为 8.85%,远小于要求的安全上限 12%。由此可见增加反吹过程虽然会使解吸气中甲烷浓度稍有降低,但同时也能使排放气中氧气浓度远低于安全上限值,增加了等比例吸附法分离富集低浓度煤层气的安全性。



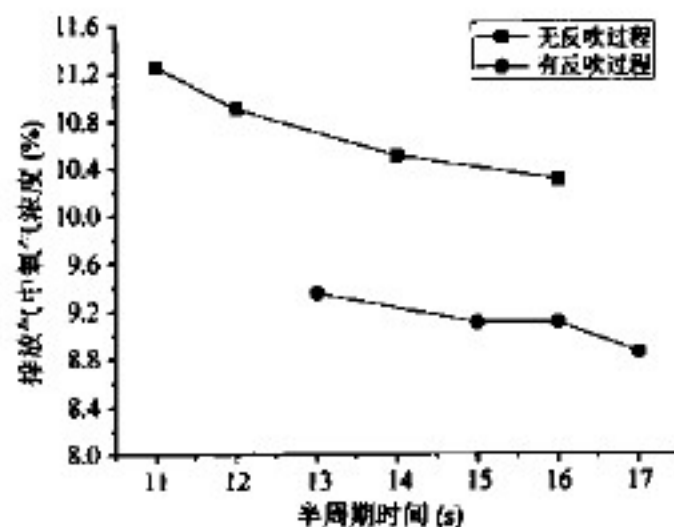
(a) 反吹过程对解吸气中甲烷浓度的影响



(b) 反吹过程对排放气中甲烷浓度的影响



(c) 反吹过程对解吸气中氧气浓度的影响

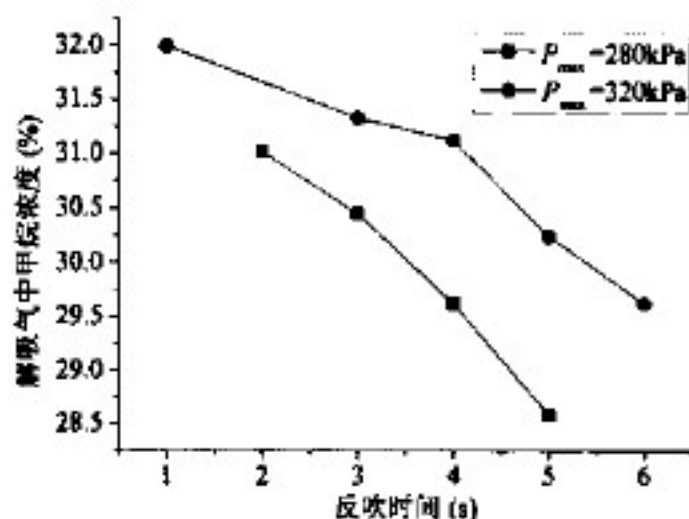


(d) 反吹过程对排放气中氧气浓度的影响

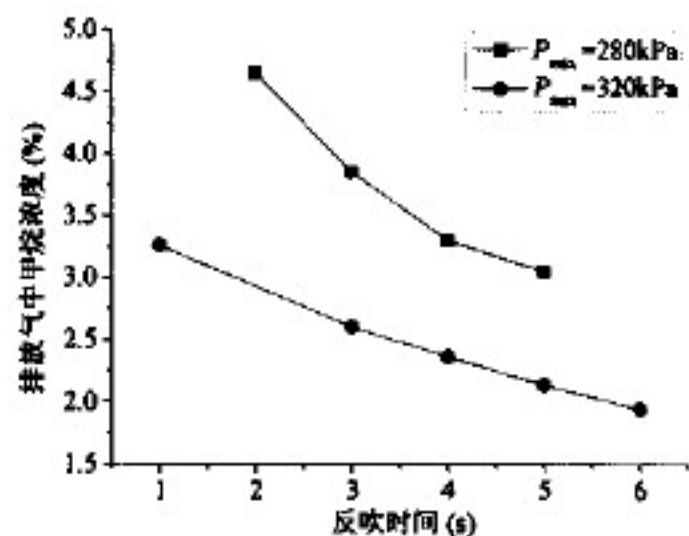
图 4 反吹过程对低浓度煤层气吸附富集效率的影响

2.2 不同压力下反吹时间的影响

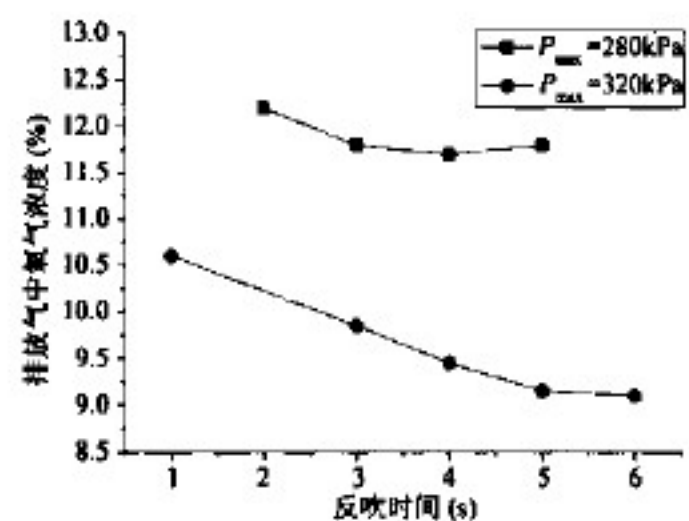
由前面分析可知反吹过程可以降低排放气中重组分甲烷和氧气的浓度。但反吹过程也会导致解吸气即产品中甲烷浓度的降低。因此需要分析研究反吹时间对低浓度煤层气吸附富集效率的影响规律,从而找出合适的反吹时间。在保证排放气氧气浓度低于安全上限的前提下,尽可能提高解吸气中甲烷浓度。图 5 揭示了不同吸附压力下反吹时间对解吸气和排放气中甲烷、氧气浓度的影响规律。其中吸



(a) 不同吸附压力下反吹时间对解吸气中甲烷浓度的影响



(b) 不同吸附压力下反吹时间对排放气中甲烷浓度的影响



(c) 不同吸附压力下反吹时间对排放气中氧气浓度的影响

图 5 不同吸附压力下反吹时间对低浓度煤层气吸附富集效率的影响

附压力为 280kPa 的实验条件如表 1 中实验 III 所示,吸附压力为 320kPa 的实验条件如表 1 中实验 IV 所示。

从图 5 可以看出,不同的吸附压力下,随着反吹时间的增加,解吸气和排放气中甲烷均呈下降趋势。当吸附压力为 320kPa 时,反吹时间从 1s 增大到 6s,解吸气中甲烷浓度则从 32% 降低到了 29.6%,排放气中甲烷浓度从 3.3% 降低到了 1.9%。从图中还可以看出,不同吸附压力下,排放气中氧气浓度也都是随反吹时间的增加而降低,当吸附压力为 320kPa 时,反吹时间从 1s 增大到 6s,排放气中氧气浓度分数从 10.6% 降低到了 9.1%。

由此可知,反吹时间的增加有利于降低排放气中甲烷和氧气浓度,但同时也会降低解吸气中甲烷浓度,不利于低浓度煤层气的吸附富集。这主要是由于真空解吸结束后,吸附塔内还有部分重组分气体甲烷和氧气停留在吸附塔内。在下次吸附过程中这部分重组分气体会从吸附塔排气端排出,导致排放气中含有一定量的重组分气体。而反吹过程中这部分重组分气体的浓度波从吸附塔排气端向进气端移动^[13],反吹时间越长,重组分气体的浓度波越接近吸附塔进气端,吸附塔再生越干净,因此排放气中重组分气体甲烷和氧气浓度越小。然而对于解吸气来说,用于反吹的甲烷浓度低的排放气会混入解吸气,从而导致解吸气中甲烷浓度降低。对比图 5(a)和图 5(b)可以发现,在 PPSA 法低浓度煤层气分离富集过程中,可以通过适当的增加反吹时间,确保排放气中氧气浓度低于 12%,保障吸附富集过程的安全性。但反吹时间不能延长过多,否则会使解吸气中甲烷浓度降低过多,低于 30%,不满足后续应用系统对产品气的品质要求。从图 5 可以看出,当吸附压力为 320kPa,反吹时间为 5s 时,解吸气中甲烷浓度为 30.23%,排放气中氧气浓度为 9.15%,满足要求。

对比图 5 中不同吸附压力下解吸气和排放气组分浓度,可以发现当反吹时间相同时,提高吸附压力,可以增加吸附饱和程度,提高甲烷和氧气在吸附相中的浓度,使解吸气中甲烷浓度提高,有利于低浓度煤层气的分离富集。由于吸附压力的提高,使得更多的甲烷和氧气被混合吸附剂吸附,因此排放气中甲烷浓度和氧气浓度降低,这同样也有利于保障低浓度煤层气吸附富集过程的安全性。由图 5(c)所示,当吸附压力降低到 280kPa 时,排放气中氧气浓度最低值为 11.7%,与安全上限值 12% 非常接

近,存在潜在的爆炸隐患。因此从产品气浓度以及吸附过程的安全性角度出发,应该尽量提高吸附压力,但是 CH_4 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 方程,当压力高达一定值后,吸附量几乎不再增加,吸附柱空隙中的气体却服从气体状态定律,因此变压吸附操作的吸附压力应有一个最佳值^[14],盲目的增高吸附压力反而会增加系统能耗。

3 结 论

(1) 在 PPSA 循环步骤中设置反吹过程虽然会使解吸气中甲烷浓度稍有降低,但有利于降低解吸气中氧气浓度以及排放气中甲烷和氧气浓度,能使排放气中氧气浓度远低于安全上限值 12%,增加了等比例吸附法分离富集低浓度煤层气的安全性。

(2) 反吹时间越长,排放气中甲烷和氧气浓度越低,而对于解吸气,甲烷浓度则随反吹时间增加而降低。在 PPSA 法低浓度煤层气分离富集过程中,可以通过适当的增加反吹时间,确保排放气中氧气浓度低于 12%,保障吸附富集过程的安全性。但反吹时间不能延长过多,否则会使解吸气中甲烷浓度降低过多,低于 30%,不满足后续应用系统对产品气的品质要求。

(3) 当反吹时间相同时,提高吸附压力,可以增加吸附饱和程度,提高甲烷和氧气在吸附相中的浓度,使解吸气中甲烷浓度提高,有利于低浓度煤层气的分离富集。此外吸附压力的提高,会使排放气中甲烷浓度和氧气浓度降低,这同样也有利于保障低浓度煤层气吸附富集过程的安全性。但是吸附压力有一个最佳值,盲目地增高吸附压力反而会增加系统能耗。

参考文献

- [1] 杨江峰,赵强,于秋红等. 煤层气回收及 CH_4/N_2 分离 PSA 材料的研究进展. 化工进展, 2011, 30(4): 793-800
- [2] Cheng Y P, Wang L, Zhang X L. Environmental impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(1): 157-166
- [3] 王长元,王正辉,陈孝通. 低浓度煤层气变压吸附浓缩技术研究现状. 矿业安全与环保, 2008, 35(6): 70-73
- [4] Su S, Beath A, Guo H, et al. An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31(2): 123-170

- [5] Li Q Y, Wang L, Ju Y L. Analysis of flammability limits for the liquefaction process of oxygen-bearing coal-bed methane. *Applied Energy*, 2011, 88(9): 2934-2939
- [6] Gomes V G, Hassan M M. Coal seam methane recovery by vacuum swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24(1-2): 189-196
- [7] Olajossy A, Gawdzik A, Budner Z, et al. Methane Separation from Coal Mine Methane Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 2003, 81(4): 474-482
- [8] Zhou L, Guo W C, Zhou Y P. A feasibility study of separating CH₄/N₂ by adsorption. *The Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2002, 10(5): 555-561
- [9] Li Y L, Liu Y S, Yang X. A New Safety Enrichment Method for Low Concentration Coal Bed Methane-Proportion Pressure Swing Adsorption. *Advanced Materials Research*, 2011, 233-235: 2276-2280
- [10] 辜敏,陈昌国,鲜学福. 混合气体的吸附特征. *天然气工业*, 2001, 21(4): 91-94
- [11] Zhang Y M, Wu Y Y, Gong J Y, et al. The experimental study on the performance of a small-scale oxygen concentration by PSA. *Separation and Purification Technology*, 2005, 42(2): 123-127
- [12] 刘应书,曹永正,刘文海等. 变压吸附制氧过程中不连续反吹对回收率的影响. *北京科技大学学报*, 2010, 32(5): 663-666
- [13] Ruthven D M, Farooq S, Knaebel K S. Pressure swing adsorption. New York: VCH Publishers, 1993
- [14] 辜敏,鲜学福. 提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究. *天然气化工*, 2006, 31(6): 6-10

Effects of purge step on enrichment of low concentration oxygen-bearing coal mine methane based on proportion pressure swing adsorption

Li Yongling, Liu Yingshu, Yang Xiong, Meng Yu, Zhang Chuanshao

(School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract

The safety of the adsorption process for low concentration (less than 30%) coal mine methane was analyzed and studied based on the theory of coward explosion triangle, and then a new safe method for enriching low concentration coal mine methane, called the proportion pressure swing adsorption (PPSA), was put forward. Furthermore, the effects of purge steps on the enrichment process for low concentration coal mine methane based on proportional pressure swing adsorption were investigated experimentally. The results show that purge steps are helpful to decreasing the oxygen and methane concentration in the exhaust gas, and the oxygen and methane concentration decrease with the increase of the purge time. But the purge steps also decrease the methane concentration in the product. So purge steps can be used in the PPSA process to make the oxygen concentration of the exhaust gas in the safe range and ensure the safety of the enrichment for low concentration coal mine. But the purge time should be appropriately controlled to prevent the methane concentration in the desorption gas from reducing too much.

Key words: low concentration, oxygen-bearing, coal mine methane, proportion pressure swing adsorption (PPSA), purge step