

## 生物沼气的应用与提纯

刘建辉,尹泉生,颜庭勇,张敬成

(苏州市创新净化有限公司,江功 苏州 215144)

**摘要:**沼气作为一种洁净的能源,除用于传统的供热外,现在主要用于发电及作为车用压缩天然气或管道天然气。沼气的提纯主要包括脱硫、脱水、脱氧、脱碳等过程。变压吸附法脱碳与其他脱碳方法相比,无论从能耗还是工艺都具有很大优势,该方法用于沼气的脱碳具有广阔前景。

**关键词:**沼气;变压吸附;提纯

**中图分类号:**TK6 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6339(2013)02-0180-04

### Applications and Purification of Biogas

LIU Jian-hui, YIN Quan-sheng, YAN Ting-yong, ZHANG Jing-cheng

(Su Zhou Innovative Purification Co., Ltd., Suzhou 215144, China)

**Abstract:** Biogas as a clean energy, in addition to traditional heating, is now mainly used for power generation, as CNG or civil natural gas. The biogas purification includes desulfurization, dehydration, deoxygenizing, decarburization process. The pressure swing adsorption method decarburization compared with other methods, both the energy consumption and process has great advantages, this method has broad prospects for biogas decarburization.

**Key words:** biogas; pressure swing adsorption; purification

### 0 引言

沼气是一种可燃的混合气体,主要成分是 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ ,还有少量 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 等。由于发酵方式、发酵原料的种类及相对含量不同,各沼气工程所产生的沼气成分会有所差异<sup>[1]</sup>。一般来说,垃圾场填埋气中 $\text{CH}_4$ 含量较低(35%~65%), $\text{O}_2$ 含量较高。而厌氧发酵生物气中 $\text{CH}_4$ 含量较高(60%~70%),而 $\text{H}_2\text{S}$ 含量也较高(0~4 000 ppm)。

沼气中除 $\text{CH}_4$ 以外的杂质气体成分往往会对沼气的利用造成不利影响,必须将其除去。

(1) $\text{CO}_2$ 使沼气的能量密度降低,并且减缓燃烧速度。

(2) $\text{H}_2\text{S}$ 的活性较强,会使压缩机、管道、发动机等受到腐蚀,并造成催化剂中毒。

(3)水在导气管道中积累后会溶解 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 等酸性气体而腐蚀管道。

(4) $\text{O}_2$ 含量过高,当混合气浓度达到甲烷的爆炸极限水平时可能发生爆炸。

与其他燃料相比,沼气抗爆性能较好,是一种很好的清洁燃料。中国是世界上生物燃气市场最大的国家。到2020年,沼气年利用量将达到440亿立方米<sup>[2]</sup>。

目前,大量的沼气利用还是以低品位的热利用为主,随着沼气产量的不断增加,沼气的中高端利用途径不断扩展。沼气发电、热电联产、作燃料电池、

收稿日期 2012-09-18 修订稿日期 2012-10-23

作者简介:刘建辉(1982~),男,硕士,工程师,主要从事气态净化、固废处理工程技术研究。

纯化后代用管道天然气和用作汽车燃料,用作生产燃料乙醇等能量利用率更高、能量输出更多的技术亟需得到推广<sup>[3]</sup>。

## 1 沼气净化技术

沼气组分复杂,净化难度远大于天然气,因此,利用沼气生产管道燃气、CNG 和 LNG,其技术难点在于沼气的净化,即要把沼气净化到符合国标要求的天然气标准。沼气与天然气相比,特殊的杂质是氧,其次是硫化物、二氧化碳,因此,沼气脱硫、脱氧和脱二氧化碳技术是沼气净化的核心技术<sup>[4]</sup>。

### 1.1 沼气脱硫

沼气中的硫主要以  $H_2S$  形式存在,所含有机硫较少。脱除硫化氢的方法很多,一般可分为干法脱硫、湿法脱硫和生物法脱硫。

干法脱硫<sup>[5]</sup>通常用于低含硫气体处理,特别是用于气体精细脱硫。大部分干法脱硫工艺由于需要更换脱硫剂而不能连续操作,还有一些干法如锰矿法、氧化锌法、氧化铁法等,脱硫剂不能再生或再生次数很少,脱硫饱和后要废弃,这样一方面会造成环境问题,另一方面会增加脱硫成本。

湿法脱硫<sup>[6]</sup>是利用特定的溶剂与气体逆流接触而脱除其中的  $H_2S$ ,溶剂通过再生后重新进行吸收,根据吸收机理的不同,又分为化学吸收法、物理吸收法、物理化学吸收法以及湿式氧化法。湿式氧化法脱硫效率高、单质硫可回收、流程较简单、大多数脱硫剂可以再生、运行成本低等,同时该法流程复杂、投资大,适合于气体处理量大、 $H_2S$  含量高的场合。

生物脱硫系统以各种微生物的容纳力为基础,利用微生物的生命活动将有机污染物转化为对人体健康和生态环境无害的化合物。生物法常用于污水处理工程中产生的硫化物<sup>[7]</sup>。生物脱硫技术包括生物过滤法、生物吸附法和生物滴滤法,三种系统均属开放系统,其微生物种群随环境改变而变化。在生物脱硫过程中,氧化态的含硫污染物必须先经生物还原作用生成硫化物或  $H_2S$ ,然后再经生物氧化过程生成单质硫,才能去除。

生物净化工艺与上述传统工艺相比具有运行成本低、反应条件温和、能耗少和有效减少环境污染等优点,但脱硫微生物都是需氧型的,氧气或空气的加入可能会导致沼气中氧含量上升影响沼气的安全性,因此采用生物脱硫时要时刻监控反应器中的氧含量。

### 1.2 沼气除氧

沼气生产中不可避免地会混入空气,特别是垃圾沼气。氧的脱除是沼气加工的必经步骤,沼气中的氧必须脱至一定范围内,才能确保整个工艺过程的安全性。若由生物沼气生产 CNG 或天然气,根据 GB17820-1999《天然气》与 GB18047-2000《车用压缩天然气》,则需将其中所含氧气含量降至 0.5% 以下。

目前,国内外学者对气体脱氧的研究已经较为成熟,很多脱氧剂都已成功的应用于工业方面的生产并产生了巨大的经济效益,但是很少有人对沼气脱氧进行过系统的研究。由于沼气中的硫会使催化剂中毒,同时甲烷和二氧化碳的含量较高,因此沼气脱氧的研究是一项具有挑战性的工作。

目前普遍使用的气体净化脱氧剂主要有催化脱氧、化学吸收脱氧以及碳燃烧脱氧 3 种方式<sup>[8]</sup>。

催化脱氧是在催化剂的作用下使气体中的  $O_2$  与  $H_2$ 、CO 等还原性组分反应脱除。主要有催化加氢脱氧<sup>[9]</sup>,即在有  $H_2$  条件下,使气体中  $O_2$  与  $H_2$  在催化剂作用下反应生成水而除去<sup>[10,11]</sup>。另外还有 CO 催化脱氧,在不含氢但富含 CO 的体系里比较适用,即使气体中  $O_2$  与 CO 在催化剂作用下反应生成  $CO_2$  而除去。

化学吸收脱氧一般在没有还原性气体存在条件下,气体中  $O_2$  与脱氧剂发生化学反应将  $O_2$  吸收脱除。这类脱氧剂一般为过渡金属型, $O_2$  与金属单质反应生成氧化物或  $O_2$  与低价金属氧化物反应生成高价金属氧化物。

而碳燃烧脱氧是利用活性炭与氧的反应脱氧,通常对于惰性气体脱氧比较有效,对沼气脱氧并不适用。甲烷催化燃烧脱氧是过量甲烷与少量或微量氧在催化剂作用下发生氧化反应,温度为  $200^\circ C \sim 300^\circ C$ ,为无焰燃烧。国内外已经成功研制了多种甲烷燃烧催化剂可供选,利用沼气中主要组分甲烷与氧气在催化剂作用下反应,是较为经济有效的脱氧方法。

### 1.3 沼气干燥

未经处理的沼气通常含有饱和水蒸汽。而它的除水相对来说比较简单,一般有冷凝法、液体溶剂吸收法、吸附干燥法等。

冷凝法又分为节流膨胀冷却脱水法和加压后冷却法。节流膨胀冷却脱水法虽然简单经济,但脱水效果较差,只能将露点降低至  $0.5^\circ C$ 。若需要进一步降低露点则需要增压,多数时候两种方法同时使用。

液体溶剂吸收法则是沼气经过吸水性极强的溶液,水分得以分离的过程。属于这类方法的脱水剂有氯化钙、氯化锂及甘醇类(三甘醇、二甘醇等)。

吸附干燥法是指气体通过固体吸附剂时,在固体表面力作用下产生的,吸收其水分,达到干燥的目的。能用于沼气脱水的有分子筛、活性氧化铝、硅胶以及复合式干燥剂。与溶液脱水比较,固体吸附脱水性能远远超过前者,能获得露点极低的燃气;对温度、压力、流量变化不敏感;设备简单,便于操作;较少出现腐蚀及起泡等现象。

在沼气脱水的工程中一般会将冷凝法与吸附干燥法结合起来用,先用冷凝法将水部分脱除,在用吸附法进行精脱水。

#### 1.4 沼气脱碳

由于沼气中甲烷含量较低,其高位发热值只有  $23.9 \text{ MJ/m}^3$  (甲烷含量 60% 计),而纯甲烷高位发热值为  $39.78 \text{ MJ/m}^3$ 。作为车用燃料或者管道天然气燃料其高位发热值要求大于  $31.4 \text{ MJ/m}^3$ ,则要求沼气中甲烷浓度至少提高到 88% 以上,即要脱除多余  $\text{CO}_2$ 。

沼气脱碳技术多源于天然气、合成氨变换气脱碳技术,包括物理溶液吸收法、化学吸收法、变压吸附法、膜分离法、低温深冷法等。

物理溶液吸收法是在加压下用溶剂对  $\text{CO}_2$  进行吸收来分离、脱除  $\text{CO}_2$ ,并不发生化学反应,溶剂的再生通过降压来实现。主要的有水洗法,其他溶剂还有丙烯酸酯、甲醇、乙醇、N-甲基-2-D 吡咯烷酮等。物理溶液吸收法的优点是在低温高压下进行,吸收能力大,吸收剂溶剂少,吸收剂再生不需加热,因而能耗低。由于  $\text{CO}_2$  在吸收剂中的溶解服从亨利定律,因此物理吸收法比较适合于原料气中  $\text{CO}_2$  含量较高的条件<sup>[12]</sup>。

化学吸收法是使原料沼气和化学溶剂在吸收塔内发生化学反应,二氧化碳被吸收到溶剂中成为富液,富液进入脱析塔加热分解出二氧化碳从而达到分离回收二氧化碳的目的。所选化学溶剂一般是  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液等碱液或乙醇胺类的水溶液。化学吸收法的关键是控制好吸收塔和解析塔的温度和压力。近年来 MEA、MDEA 等有机胺类作吸收剂发展迅速。

变压吸附法(PSA 法)沼气提纯是利用脱碳吸附剂将沼气中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{N}_2$  等气体进行分离,从而达到提纯  $\text{CH}_4$  的目的。变压吸附分离  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  技术采用的吸附剂通常为活性炭、硅胶、氧化铝、天然沸石、分子筛等常规吸附剂或在吸附剂上附载不

同贵金属的专用吸附剂,或者是开发不同孔径、不同微孔容积的专用吸附剂。变压吸附法具有产品纯度高、能耗低、工艺流程简单、自动化程度高等优点。

气体膜分离是借助气体各组分在膜中渗透速率的不同而实现的,渗透推动力是膜两侧的分压差。膜材料主要是某些聚合材料如醋酸纤维、聚酰亚胺等制作。当膜两边存在压差时,渗透率高的气体组分以很高的速率透过薄膜,形成渗透气流,渗透率低的气体则绝大部分在薄膜进气侧形成残留气流、两股气流分别引出从而达到分离的目的。

低温深冷法,在 5.2 bar 压力下,降温到 216.55 K 以下时将  $\text{CO}_2$  液化分离出来。由于能耗较高,一般较少使用。

物理溶液吸收法中的水洗法通常为了提高  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度,工艺一般采用高压,吸收过程需要大量纯水且产生的废水需要大量回收,之后还要增加脱水干燥设备。导致整个工艺比较复杂。化学吸收法尽管吸收  $\text{CO}_2$  能力较强, $\text{CH}_4$  的回收率也较高,但通常加入的药剂或者溶剂对设备均有一定腐蚀性,且废水、废液较为严重。膜分离法中膜的生产较为复杂成本较高,且膜对其他杂质气体及工艺条件较为敏感,稍有不慎,会导致经常更换膜,导致运行成本较高。深冷法能耗过高。PSA 法工艺简单、自动化程度高、对设备无腐蚀,几乎无“三废”产生,不会造成环境污染。常温操作,能耗低,操作弹性大。PSA 法与其他方法相比具有较明显优势。具体参数比较见表 1。

表 1 各种沼气脱碳技术参数分析

| 指标  | 水洗法*    | 胺洗法*    | PSA 法*  | 膜分离法 | 深冷法     |
|---|---------|---------|---------|------|---------|
| 能耗/ $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{Nm}^{-3}$ 沼气) | 0.3~0.6 | 0.6~0.7 | 0.2~0.3 | 0.5  | 0.8~1.8 |
| $\text{CH}_4$ 回收率                                   | 98.5%   | 99%     | 95%     | 90%  | 99%     |
| 能否脱硫  | 部分      | √       | ×       | 部分   | 部分      |
| 能否脱液态水  | √       | 污染      | 污染      | ×    | √       |
| 能否脱饱和水  | ×       | √       | √       | ×    | √       |
| 能否脱 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$                     | ×       | ×       | 部分      | 部分   | 可脱氮     |

注:①“√”表示可以脱除;②“×”表示不能脱除;③“部分”表示可以部分脱除;④“可脱氮”表示可以脱除其中的氮气。“\*”表示该数据为国外技术参数,国内暂时无法到达。

沼气纯化最常用的技术是变压吸附工艺和水洗工艺<sup>[13-15]</sup>。根据欧洲各国 2008 年的沼气生产资料,采用变压吸附工艺的沼气处理厂占 33%,采用水洗工艺的占 32%,采用有机溶剂化学吸收和物理吸收的分别占 9% 和 7%,采用膜分离的占 4%,低温分离的占 1%。而从纯化沼气的处理能力上看,水洗处理最强,其次变压吸附。

## 2 结束语

尽管目前国内脱硫、脱水、脱氧等技术已经比较成熟,但沼气脱碳技术发展时间较短,与欧美国家相比技术有较大差距,为了更好利用沼气、倡导节能减排,结合国外先进技术,可在以下方面进行改进。

(1)开发专用高效的沼气脱碳吸附剂。由于 $\text{CO}_2$ 与 $\text{CH}_4$ 分子直径相近,国内还没有专门针对分离 $\text{CO}_2$ 与 $\text{CH}_4$ 的吸附剂,只是套用或部分改进了现有脱碳吸附剂。使得分离系数较小, $\text{CH}_4$ 回收率较低。

(2)开发可移动、撬装式装置。由于PSA法工艺简单、自动化程度较高,若能将吸附部分开发为可移动、撬装式设备,将大大减少现场工作量、减少占地面积。

(3)增加装置的操作弹性。由于受厌氧发酵技术本身的限制,沼气产气量波动较大,装置为了适应实际需求必须具有较大工作弹性。

(4)尽快制定相关政策法规。沼气制备天然气或CNG作为一个新鲜事物,需要国家的大力支持。国家应该在政策(产品气并网、入网等)、资金等方面对相关企业加以扶持。特别是应该尽快制定沼气提纯产品——生物甲烷的国家标准,积极鼓励企业发展,引导沼气发展方向。

### 参考文献

[1]黄黎.沼气制备车用燃料的实验研究[D].郑州:河南农业大学,2010.

[2]国家发展和改革委员会.可再生能源中长期发展规划[R].2007.

[3]刘琦.中国新能源发展研究[J].电网与清洁能源,2010,26(1):1-2.

[4]周红军,张文慧.用沼气生产高附加值燃气的技术与市场分析[J].再生资源,2009,27(1):101-102.

[5]王睿,石冈,魏伟胜,等.工业气体中 $\text{H}_2\text{S}$ 的脱除方法:发展现状与展望[J].天然气工业,1999,19(3):84-90.

[6]黄新,朱道平.硫化氢脱除方法综述[J].化学工业与工程技术,2004,25(5):47-49.

[7]王晓艳,张承中,邢怡,等.错流式生物滴滤塔净化含硫化氢废气的研究[J].应用化工,2007,36(4):364-366.

[8]刘华伟,胡典明,孔渝华.气体净化脱氧剂研究进展[J].天然气化工,2006(31):56-59.

[9]沈静,王业勤,熊志强,等.从垃圾填埋气中净化回收甲烷的方法:中国,200810045223.4[P].2008-07-16.

[10]姚文涛.一种新型节能环保除氧方式——催化加氢除氧[J].节能技术,1999(3):26-27.

[11]张春阳,张林华,刘学亭.节能型钌催化加氢反应除氧器的研究[J].节能技术,2006,24(4):297-299.

[12]李喜.甲烷/二氧化碳吸附剂研究[D].天津:天津大学,2005.

[13]黄黎.沼气制备车用燃料的实验研究[D].郑州:河南农业大学,2010.

[14]田玲,邓舟,夏洲,等.变压吸附技术在沼气提纯中的应用[J].环境工程,2010,28(5):78-82.

[15]王林军,张学民,张东,等.从沼气中分离高纯甲烷的研究进展——水合物分离法[J].中国沼气,2011,29(5):34-37.

欢迎订阅 2013 年《节能技术》杂志

E-mail: jnjs @ hit. edu. cn

网址: www. jnjs hit. com

作者: [刘建辉](#), [尹泉生](#), [颜庭勇](#), [张敬成](#), [LIU Jian-hui](#), [YIN Quan-sheng](#), [YAN Ting-yong](#), [ZHANG Jing-cheng](#)  
作者单位: [苏州市创新净化有限公司](#), 江功 苏州, 215144  
刊名: [节能技术](#)   
英文刊名: [Energy Conservation Technology](#)  
年, 卷(期): 2013, 31(2)

## 参考文献(15条)

1. [黄黎](#) 沼气制备车用燃料的实验研究[学位论文] 2010
2. [国家发展和改革委员会](#) 可再生能源中长期发展规划
3. [刘琦](#) 中国新能源发展研究[期刊论文]-[电网与清洁能源](#) 2010(01)
4. [周红军](#); [张文慧](#) 用沼气生产高附加值燃气的技术与市场分析[期刊论文]-[可再生能源](#) 2009(01)
5. [王睿](#); [石冈](#); [魏伟胜](#) 工业气体中H<sub>2</sub>S的脱除方法:发展现状与展望 1999(03)
6. [黄新](#); [朱道平](#) 硫化氢脱除方法综述[期刊论文]-[化学工业与工程技术](#) 2004(05)
7. [王晓艳](#); [张承中](#); [邢怡](#) 错流式生物滴滤塔净化含硫化氢废气的研究[期刊论文]-[应用化工](#) 2007(04)
8. [刘华伟](#); [胡典明](#); [孔渝华](#) 气体净化脱氧剂研究进展[期刊论文]-[天然气化工](#) 2006(31)
9. [沈静](#); [王业勤](#); [熊志强](#) 从垃圾填埋气中净化回收甲烷的方法 2008
10. [姚文涛](#) 一种新型节能环保除氧方式-催化加氢除氧[期刊论文]-[节能技术](#) 1999(03)
11. [张春阳](#); [张林华](#); [刘学亭](#) 节能型钯催化加氢反应除氧器的研究[期刊论文]-[节能技术](#) 2006(04)
12. [李喜](#) 甲烷/二氧化碳吸附剂研究[学位论文] 2005
13. [黄黎](#) 沼气制备车用燃料的实验研究[学位论文] 2010
14. [田玲](#); [邓舟](#); [夏洲](#) 变压吸附技术在沼气提纯中的应用[期刊论文]-[环境工程](#) 2010(05)
15. [王林军](#); [张学民](#); [张东](#) 从沼气中分离高纯甲烷的研究进展—水合物分离法[期刊论文]-[中国沼气](#) 2011(05)

引用本文格式: [刘建辉](#), [尹泉生](#), [颜庭勇](#), [张敬成](#), [LIU Jian-hui](#), [YIN Quan-sheng](#), [YAN Ting-yong](#), [ZHANG Jing-cheng](#) 生物沼气的应用与提纯[期刊论文]-[节能技术](#) 2013(2)