

沼气提纯制取生物天然气的发展探讨

刘伟

中电建兰考生物质制气有限公司 河南 开封 475300

摘要：近年来，国家对能源问题及环境问题越来越重视，生物质能等相关可再生能源备受关注。通过沼气提纯制取得到的生物天然气是一种新型可再生能源，其实际开发使用满足我国产业政策相关要求。为进一步探讨沼气提纯技术的实际应用情况及发展趋势。

关键词：沼气提纯；生物天然气；新型可再生能源

1 沼气提纯技术

沼气提纯即沼气脱碳，是将沼气提纯为生物天然气或生物甲烷过程中实现 CO_2 和 CH_4 的分离，所有提纯工艺技术都是以低能耗实现高纯度甲烷产出和低甲烷损失为目标，尽管我国目前未将 CH_4 气体排放设定限值，但应同时考虑 CH_4 的温室效应 25 倍于 CO_2 这一环境因素，提纯过程尽可能降低甲烷损失率。目前，有多种沼气提纯技术，这里就膜分离、洗涤工艺技术进行简单分析。

1.1 膜分离工艺

膜分离工艺的主要原理是基于不同气体以不同速度扩散通过膜实现目标气体的选择透过性。膜材质主要为中空纤维聚合物，对于较小的分子如 CO_2 具有很高的渗透性，而对于较大的分子如 CH_4 则不具有渗透性，沼气提纯对于膜的选择应考虑膜对目标分子的高选择性，达到不同气体分子实现高度分离并提纯的目的。膜分离工艺技术经多年的发展，其过程高能耗、高压损失、膜使用寿命短、选择性不高等问题得到了实质性的改善。但膜分离条件较为苛刻，如进入膜组分离之前，沼气要经过精脱硫和脱水干燥才能发挥其优异性能，而其中 H_2S 的含量应控制在 7ppm 以下，基本不含水。应用于沼气提纯工艺的高选择性透过膜，结合在管束中以提供更大的表面积，该膜通常非常薄，约 0.1 ~ 0.2 μm ，纤维管外部覆保护膜，防止弯曲。当将原始沼气通入图 1 聚合中空多孔纤维管壳中时，通过纤维壁充分扩散的气体成分（如 CO_2 ， O_2 ， H_2O 和 H_2S ）会排放到中空纤维管之外， CH_4 和部分 N_2 、 O_2 保留在纤维管内部。膜分离典型的工作压力为 0.7 ~ 2.0MPa (G)。通常为了获得更高的甲烷纯度，管束通常以两级或三级级联的方式连接。随后，提纯后的沼气（仍然包含 CO_2 ）进入二级膜组，在该膜组中进一步分离 CO_2 ，这将使得 CH_4 的纯度更高。而部分 CH_4 也通过膜渗透至膜外，形成甲

烷逃逸，进入废气。

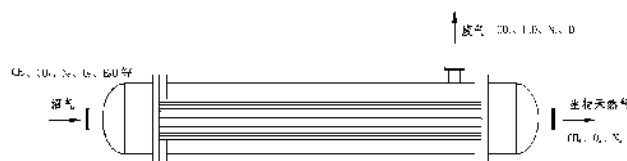


图1 聚合中空多孔纤维膜组件（单级）

1.2 洗涤工艺（吸收法）

洗涤工艺，也叫吸收法。主要利用气体在不同液体中的溶解度不同而进行气体分离的方法，最主要的影响因素为溶剂性质和气体组分在该溶剂中的溶解度，气体的溶解度随压力增加或温度降低而提高。而沼气中 CO_2 在水中的溶解度远高于 CH_4 。

（1）加压水洗工艺

加压水洗工艺所用溶剂即为水，通常在 0.4 ~ 1.0MPa (G) 压力下进行。

加压水洗工艺主要设备包括洗涤塔、闪蒸器、汽提塔等。当给系统加压时，沼气中更多的 CO_2 和 H_2O 溶解在水里，开启洗涤塔顶部喷淋洗涤装置，沼气从洗涤塔底部通入，随着气流上升、溶剂水下降，在洗涤塔内填料表面形成气液接触，发生传质。气相中的 CO_2 和 H_2O 溶解进入液相溶剂中，洗涤塔顶部排出含有少量 O_2 和 N_2 的生物天然气，从而达到提纯的目的，根据设计要求，该纯度可达到 90% ~ 99%。再生后的溶剂水通过泵送入洗涤塔顶部喷淋装置，达到重复利用的目的。洗涤塔内沼气的经加压后温度上升，较少气体溶解在溶剂中，此时顶部喷淋兼顾沼气降温，实现热量回收，洗涤塔正常操作温度为 15 ~ 20℃。

（2）物理洗涤工艺

物理洗涤工艺与加压水洗非常相似，沼气通入物理洗涤塔之前，需要先进行精脱硫，洗涤塔内的压力通常

为 $0.4 \sim 0.8\text{MPa (G)}$ ，主要使用有机溶剂（如聚乙二醇二甲醚）代替水， CO_2 和 H_2S 在该有机溶剂中的溶解度高于其在水中的溶解度，使用该方法，不仅可提高甲烷回收率，提高产品纯度，同时也扮演了脱硫的角色，并且使用的洗涤剂量较加压水洗少，并且可有效降低洗涤塔的高度。尽管有机溶剂提高了甲烷回收率，但由于 CO_2 和 H_2S 在该溶剂中的吸附力更强，因此洗涤剂再生较为复杂。除了释放压力和通入空气外，还必须将洗涤剂加热到 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 。为此，必须向该系统提供额外热量，通常每立方米沼气需要补充热量为 $0.1 \sim 0.15\text{kWh}$ ，以满足洗涤剂再生要求。

2 沼气提纯制取生物天然气的可行性分析

2.2 技术方面

国内生物天然气提纯技术起步时间比较晚，与发达国家相比还很滞后。沼气提纯制取技术内容非常丰富，其中包含的技术类型也较多，很多企业已经将这类技术与企业未来的发展方向相结合。在国内发展中，沼气提纯技术为一项新技术，主要施工工艺包括脱硫技术、脱水技术及脱碳技术等，在净化项目及氨气合成中已经对这几类技术进行了充分使用。目前，这几类技术已非常成熟，能够被大型沼气工程所使用，且工程经验较多，具备非常高的市场价值。

2.3 提纯技术的可行性

沼气提纯技术，如加压水洗法、化学吸收法、变压吸附法和膜分离法等技术已实现商业化利用，其中加压水洗法和变压吸附法欧洲沼气提纯市场使用率最高，各占 $1/3$ 。在国内，沼气提纯技术近几年逐渐兴起，但提纯的主要工艺，包括脱硫、脱碳和脱水，在合成氨等工业气体净化项目中早已应用广泛并发展成熟。脱硫方面，可分为干法和湿法两大类，其中干法以活性炭法和氧化

铁法为主，湿法包括化学法、物理法和物化法。在硫含量低的情况下采用干法脱硫即可，硫含量高的情况下一般以湿式氧化法为主，并采用干法脱硫加以辅助结合。脱碳方面，主要有加压水洗法、变压吸附法、膜分离法等物理法和 MDEA、碳酸丙烯酯等化学法，其中压力水洗法和变压吸附法是较为成熟和稳定的工艺，适用于大型沼气工程，运行可靠性高，工程经验多，压力水洗法甲烷回收率更具优势。

3 结束语

综上，因为天然气资源在实际发展中的应用比例非常高，成本较低，并且具备较强的环境保护能力，所以天然气资源在市场上所占的比例将会得到不断提升。相关部门对我国 2020 年天然气作为汽车主要能源来源的应用比例进行了预测，预计天然气作为汽车能源使用的数量将会达到千万辆。与此同时，我国加气站数量也会随着汽车能源使用出现的变化不断增加，这也能够提升沼气提纯制取生物天然气的市场价值。

参考文献

- [1] 葛艳菊. 沼气提纯精制技术研究与发展 [A]. 环境工程 2017 增刊 2[C], 2017(5).
- [2] 刘程序, 朱万斌. 欧盟国家新兴的生物天然气产业 [J]. 中外能源, 2011(6): 22-29.
- [3] 李国龙. 发改委农业部联合推动农村沼气工程转型升级 [N]. 农民日报, 2015-04-22(01).

姓名: 刘伟; 民族: 汉; 籍贯: 开封; 学历: 本科; 研究方向: 天然气。