

# 沼气净化提纯制备车用燃气技术

孙 姣, 李 果, 陈振斌\*

(海南大学机电工程学院, 海南海口 570228)

**摘要:** 由于能源和生态的危机, 沼气利用逐渐从传统的低附加值生产向可再生车用燃气转变。但沼气中含有的二氧化碳、硫化氢等杂质会降低沼气的热值, 腐蚀设备, 污染环境, 影响沼气的规模化利用, 因此杂质的去除是沼气用作车用燃气的关键。阐述了变压吸附法、水洗法、有机物理吸收法、化学吸收法(胺吸收法)和膜法等净化提纯工艺的流程和特点等, 对比分析了各种工艺的优缺点、发展概况和经济性, 总结与展望了中国车用沼气的发展现状与前景。

**关键词:** 沼气; 净化; 提纯; 车用燃气

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0141-06

## Biogas purification technology for producing vehicle gas

SUN Jiao, LI Guo, CHEN Zhen-bin\*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** The form of biogas utilization has been transformed from traditional low value-added production to renewable vehicle gas for the energy and ecological crisis. However, the carbon dioxide, hydrogen sulfide and other impurities in the biogas lead to lower heat value, corrosion of equipment and pollution of the environment, which affects the utilization of biogas as a potential energy resource. So the removal of impurities is the key step for biogas to be used as vehicle gas. The main removal technologies include pressure swing adsorption (PSA), water scrubbing, organic solvent scrubbing, chemical scrubbing (amine) and membranes. Based on their principles, the development overview and economy of these technologies are summarized and compared. The development situation and prospects for Chinese car biogas are summarized and forecasted.

**Key words:** biogas; purification; upgrading; vehicle gas

在化石能源渐趋枯竭的今天, 能源紧张对中国乃至全球的影响都日益突出。生物质能源作为一种新兴的清洁能源, 具有安全和稳定的特性, 备受世界各国关注。中国是农业大国, 生物质能源的来源广泛, 沼气作为一种既可以处理有机废弃物, 又能回收能源的生物质能源, 在中国有优良的使用传统。在国家发展与改革委员会制定的《可再生能源中长期发展规划》(发改能源[2007]2174号)中, 更是明确提出将沼气技术列入今后15年我国生物质能发展的重点领域<sup>[1]</sup>。

目前中国沼气主要用于做饭、照明、工业用热和蒸汽生产, 而欧美沼气通过净化后并入天然气网, 用于沼气燃料电池发电、热电联产或作汽车燃料<sup>[2-3]</sup>。沼气具有清洁、高效、安全和可再生四大特征, 制备及利用过程能有效消除有机废弃物污染, 并减少温室气体排放总量, 是一种环保型的化石能源替换物。

## 1 车用燃气的技术指标及对车用沼气的要求

沼气是有机物质在严格厌氧环境下发酵形成的

可燃性混合气体, 它的组成与厌氧发酵的原料和操作方式有关, 而且会随着发酵条件及发酵时间的不同而变化。通常, 沼气的组成及其可能存在的影响见表1<sup>[4-6]</sup>。

表1 沼气的组成及其影响

成分	体积分 数/%	可能的影响
CH <sub>4</sub>	55~70	沼气制备车用燃气的主要成分
粉尘		在压缩机和气体储藏中沉积并可能会造成堵塞
H <sub>2</sub> S	0.005~2	引起压缩机、气体储罐和发动机的腐蚀; 燃烧产生SO <sub>2</sub> 和SO <sub>3</sub> , 溶于水后引起腐蚀; 污染环境
CO <sub>2</sub>	25~45	降低沼气热值
卤代烃	<0.6	燃烧后引起发动机腐蚀
NH <sub>3</sub>	<1	溶于水后具有腐蚀作用
O <sub>2</sub>	<1	沼气中O <sub>2</sub> 过高易爆炸
水	5~10	与H <sub>2</sub> S、NH <sub>3</sub> 和CO <sub>2</sub> 反应, 引起压缩机、气体储罐和发动机的腐蚀; 高压情况下冷凝或结冰
N <sub>2</sub>	<2	降低沼气热值

收稿日期: 2013-11-10

基金项目: 现代农业产业技术体系项目(CARS-12)

作者简介: 孙姣(1989-), 女, 硕士生; 陈振斌(1968-), 男, 博士生, 教授, 主要从事发动机节能与排放控制、车用生物质燃料及应用研究, 通讯联系人, 0898-66267202, ebin1208@tom.com。

依据国标 GB 18047—2000 规定,车用燃气必须达到如表 2 中所示的主要性能指标<sup>[7]</sup>。

表 2 车用燃气主要特性参数

特性参数	技术指标
高位发热量/(MJ·m <sup>-3</sup> )	>31.4
总硫(以硫计)/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤200
硫化氢/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤15
二氧化碳体积分数/%	≤3.0
氧气体积分数/%	≤0.5
水露点/℃	在汽车驾驶的特定地理区域内,在最高操作压力下,水露点不应高于-13℃;当最低气温低于-8℃,水露点应比最低气温低 5℃

注:表中气体体积的测量条件是 101.325 kPa,20℃。

相比于传统应用于发电的沼气,车用沼气的净化提纯要求更高。作为车用燃气,必须除去沼气中的硫化氢(H<sub>2</sub>S),减少 CO<sub>2</sub> 和水分,提高甲烷(CH<sub>4</sub>)含量,使沼气热值增加,以达到车用燃气标准要求。

甲烷热值为 39.8 MJ/m<sup>3</sup>,而原料沼气甲烷的体积分数为 55%~70%,其热值一般介于 20~25 MJ/m<sup>3</sup> 之间。沼气中的硫含量约为 500~5 000 mg/L,以 H<sub>2</sub>S 的形式存在;CO<sub>2</sub> 在 25%~45%。沼气净化提纯后 CH<sub>4</sub> 体积分数应达到 95%~97%,硫化物体积分数降低至 0.1×10<sup>-6</sup> 以下,气体总体品质能与天然气相媲美,才能直接用作车用燃气。

## 2 车用沼气净化提纯工艺

生活垃圾和废弃物经过集中处理和厌氧发酵产生原料沼气,原料沼气通过净化提纯后,将硫化物含量降低至 0.1×10<sup>-6</sup> 以下,同时全部或部分除去氨、氮氧化物、硅氧烷等杂质,将沼气中的甲烷体积分数提高到 95%~97%。然后将气体加压后,经冷却、分离送入天然气管网或用作车用燃气。沼气产生及净化提纯流程如图 1 所示。

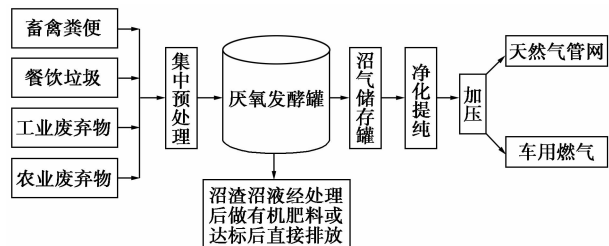


图 1 沼气产生及净化提纯流程图

沼气净化提纯制备车用燃气时,在厌氧发酵阶段应对沼气中的氮氧含量进行控制,否则需要增加额外的脱氮和脱氧设备,增加成本,甚至导致某些后续脱硫脱碳工艺过程发生危险。如化学吸收法(胺吸收法)中胺洗涤器会被氧化胺所损坏;变压吸附法(PSA)中 O<sub>2</sub> 含量过高,将有可能引发爆炸,造成生产事故。

沼气的关键在于净化提纯,在整个净化提纯工艺流程中,脱硫脱碳是核心工艺。目前,从沼气中脱硫脱碳主要有变压吸附(PSA)、吸收法、膜法分离几种工艺。

### 2.1 变压吸附法

变压吸附法(PSA)利用填充有碳分子筛、活性炭、沸石、钛硅酸盐等物质<sup>[8-9]</sup>的吸附柱,在不同大小的网孔和压力条件下对沼气中的气体进行选择吸附。生产中通常选用焦炭制作微米级孔隙结构的碳分子筛。一般吸附时沼气加压至 0.8 MPa,解吸再生时通过压力的逐渐降低来完成。变压吸附法适合沼气不含 O<sub>2</sub> 的情况,否则有可能使 PSA 浓缩尾气中 CH<sub>4</sub> 达到爆炸极限,存在安全隐患。

图 2 为变压吸附法的工艺流程图。为了节省压缩气体所需的能量,需要把吸附柱平行串连在一起使用,1 个吸附柱降压释放出的压力可用于为另外的吸附柱加压。4 个吸附柱分别处于吸附、减压、解吸、加压的状态。如果真空条件下解吸则为真空变压吸附(VSA),有研究表明 VSA 存在成本较高的问题,但通过控制温度、优化工艺流程可达到较高的净化效率<sup>[10]</sup>。

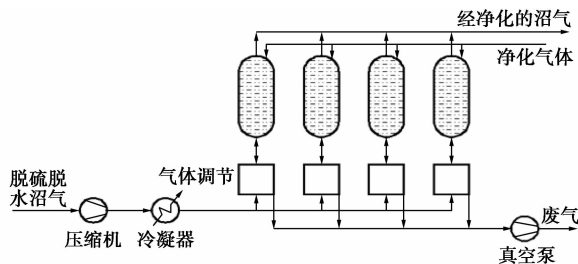


图 2 变压吸附法工艺流程图

变压吸附 CO<sub>2</sub> 前需要对沼气进行脱硫处理,因为 H<sub>2</sub>S 的存在会导致吸附剂永久性中毒。吸附脱硫与传统脱硫工艺相比反应条件温和、效果显著、经济可行<sup>[11]</sup>。PSA 是一种通过物理性能分离气体的干法,因此在变压吸附之前还需要脱除沼气中的 H<sub>2</sub>O。

## 2.2 吸收法

### 2.2.1 水洗法

水洗工艺是基于沼气中不同组分在水中的溶解度的不同来去除  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的。如图 3 所示,  $\text{CO}_2$  比  $\text{CH}_4$  在水中具有更高的溶解度, 而且温度越低, 两者溶解度相差越大,  $\text{H}_2\text{S}$  在水中的溶解度大于  $\text{CO}_2$ 。除了温度之外, 压力的变化也会引起溶解度的改变, 随着压力的升高,  $\text{CH}_4$  在水中的溶解度变化不大, 而  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  在水中的溶解度将逐渐增大。

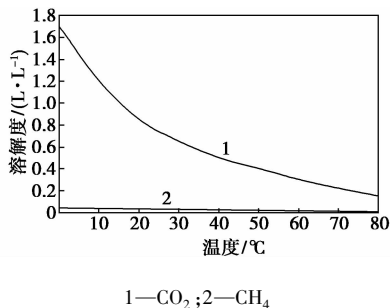


图 3  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  在水中的溶解曲线图

更低的温度和更高的压力更利于脱硫、脱碳, 但考虑经济性等因素, 原料沼气在条件为 0.6 ~ 1.0 MPa 和 20℃ 时由底部进入吸收塔, 与从塔顶喷射的水反向接触, 脱除  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ 。为保证气液高效接触, 最大限度地脱除二氧化碳, 吸收柱中一般会装入比表面积较大的填料来提升吸附效果。在吸附塔脱硫脱碳后, 吸收了大部分二氧化碳及少量甲烷的富液减压至 0.25 ~ 0.35 MPa 后进入闪蒸塔, 闪蒸气 (大部分甲烷与小部分的二氧化碳) 回收, 闪蒸液 (甲烷体积分数小于 1%) 流入解附塔, 在解附塔底部输入常压空气作为吹脱气, 使水再生循环利用, 尾气排出。图 4 为水洗法的工艺流程图。

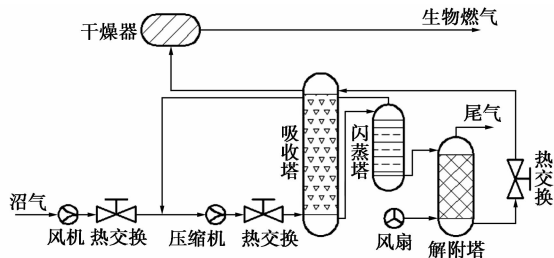


图 4 水洗法工艺流程图

水洗法需要大量的水, 其需求量主要与原料沼气的成分以及压力和温度的选择有关。在 0.8 MPa 和 20℃ 下, 净化 1 000  $\text{m}^3/\text{h}$  的原料沼气需 200  $\text{m}^3/\text{h}$  的水<sup>[12]</sup>。现代的水洗法设施中加入了水循环, 使得吸收了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的水可以再生循环使用, 大幅度

节省了水资源, 更加环保的同时降低了水洗法工艺对于环境的要求。

### 2.2.2 有机物理吸收法

有机物理吸收法与水洗法的工艺流程相似<sup>[13]</sup>, 其使用的吸收剂是有机溶剂。典型的有机物理吸收法有碳酸丙烯酯法 (PC 法)、低温甲醇法、聚乙二醇二甲醚法 (Genosorb 法) 和 *N*-甲基吡咯烷酮法 (NMP 法) 等。

有机物理吸收法的工艺流程如图 5 所示。原料沼气冷却后加压至 0.6 ~ 0.8 MPa, 从吸收塔底部进入, 塔顶喷射冷却后的有机溶剂, 与沼气逆向接触净化提纯。吸收了二氧化碳的有机溶液从塔底流出与注入塔顶的有机溶剂进行热交换后减压注入闪蒸塔。闪蒸气循环进入压缩机进行下一次的净化, 闪蒸液加热到 40℃ 左右, 压力降到 0.1 MPa 后进入解吸塔。在整个工艺流程中所需的所有热量可以由压缩机和蓄热式热氧化单元 (尾气中的甲烷氧化) 产生的余热提供。

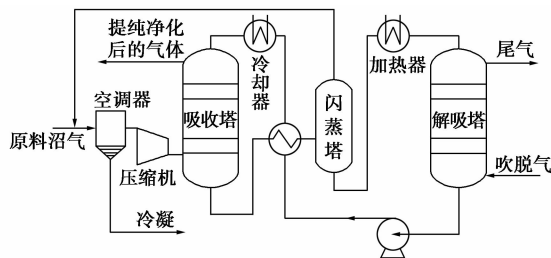


图 5 有机物理吸收法工艺流程图

由于有机溶剂具有防腐特性, 可以不用不锈钢管道。此外, 凝固点低的有机溶剂可以使系统的操作温度下降至 -20℃, 无需提供额外的热量。

### 2.2.3 化学吸收法 (胺吸收法)

化学吸收法的工艺设备主要由脱除原料沼气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收塔和分离胺液中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的解附塔组成, 解附塔需持续提供热量。

如图 6 所示, 化学吸收法的基本流程与有机物理吸收法相似, 原料沼气从吸收塔的底部进入, 与从

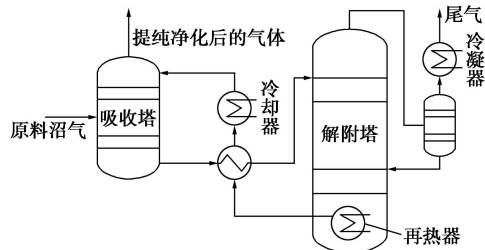


图 6 化学吸收法 (胺吸收法) 工艺流程图

顶部喷射的胺液充分接触,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 被吸附在胺液中,此时发生放热反应,溶液从 20 ~ 40℃ 升到 45 ~ 65℃,吸收塔的操作压力为 0.1 ~ 0.2 MPa<sup>[14]</sup>。

化学吸收法涉及到溶质与溶剂之间化学键的形成,溶剂的再生需要打破原有的化学键,因此需要较高的能量投入。解附塔的底部需要安装一个再热器,将胺液加热到 120 ~ 150℃。安装再热器有 2 个目的,第一,提供了胺液再生反应所需的热量;第二,产生蒸汽,降低二氧化碳的分压提高解吸动力。解附塔的压力略高于吸收塔的压力,通常为 0.15 ~ 0.30 MPa<sup>[14]</sup>。

传统的化学吸收法常用甲基二乙醇胺(MDEA)、二乙醇胺(DEA)和单乙醇胺(MEA)等作为吸收剂将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 从沼气中分离出来。现在,普遍选择 aMDEA 溶剂,由甲基二乙醇胺(MDEA)和哌嗪(PZ)混合而成,相比只使用 MDEA, aMDEA 溶剂具有更高的吸收能力<sup>[15-17]</sup>。

### 2.3 膜法

膜分离基于沼气中不同组分的分压不同以及膜对不同大小分子的选择透过性不同来净化沼气。膜法的主要优点是没有对水和化学试剂的需求,且没有效率损失,是一种高密度的过滤器。图 7 是膜法的工艺流程图。为保护分离膜,一般先去除原料沼气中的 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S 等成分<sup>[18-19]</sup>,然后压缩到 0.5 ~ 2.0 MPa 进入膜进行选择性吸附。

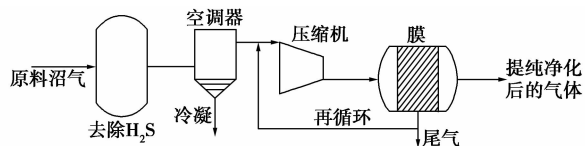


图 7 膜法工艺流程图

膜工艺的气体分离单元(分离膜所在单元)有多种设计方式,可使用单膜或多膜的级联再循环。单膜设计没有尾气循环,虽然节省了尾气处理的成本,但甲烷损失相当高<sup>[20]</sup>。双膜设计增加了甲烷回收,第一级膜的渗透物从系统中除去,滞留物进入第二级膜进行进一步净化以减少甲烷损失,渗透物被再循环回到压缩机。三级膜设计中,第一级膜的滞留物进入第二级膜进行再吸收,得到更高纯度的甲烷,而渗透物进入第三级膜进行再吸收,最大限度地减少尾气中的甲烷含量,第二级膜的渗透物和第三级膜的滞留物混合,循环回到压缩机。随着膜净化技术的发展,更先进的设计

方案逐渐普及,双膜以及三级膜成为最常用的膜法分离设计。

### 2.4 几种净化提纯工艺对比

沼气净化提纯主要是利用 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S 等和 CH<sub>4</sub> 的物理化学性质的差异,如在水中的溶解度不同、与特定化学溶剂的反应性不同等,去除杂质气体,提纯净化沼气以达到车用燃气标准。

表 3 显示了各种净化提纯工艺的对比。以上 5 种工艺运行可靠性较好,净化提纯后甲烷体积分数都能高于 95%,符合甲烷用作车用燃气的要求;减少了温室气体的排放,环保性能都较好。除 PSA 法外都能实现工作介质或甲烷含量较高的渗透物再循环利用。水洗法、化学吸收法和 PSA 是目前占主导地位的净化提纯工艺。

表 3 各种净化提纯工艺的对比

	水洗法 (DWW)	变压吸附 法(PSA)	膜法	有机物理 吸收法	化学吸收法 (MEA、DEA)
工作压力/MPa	0.4 ~ 0.7	0.4 ~ 0.8	无	0.4 ~ 0.7	无
工作介质	水	吸附剂	胺液	胺液	
CH <sub>4</sub> 体积分 数/%	>97	>96	>99	>96	>99
提纯规模	大型	中型	小型	中型	中型
温度需求/℃	无	无	无	55 ~ 80	120 ~ 150
一次性投资	中等	高	较低	中等	较高
系统运行费用	中等	高	高	较低	较低
系统可靠性	高	较高	较高	较高	较高
能否循环再生	能	不能	能	能	能
环保	较好	较好	较好	较好	较好
其他	水资源消 耗大	O <sub>2</sub> 含量要 求高	—	—	要求沼气 不含 O <sub>2</sub>

## 3 沼气净化技术与经济性分析

### 3.1 发展概况

根据国际能源署生物任务 37——净化池列表<sup>[21]</sup>可以看出(见表 4<sup>[21]</sup>),沼气净化提纯的发展十分迅速,2001 年世界范围内只有 20 家沼气净化池,而 2012 年已经翻了近 13 倍发展到 257 家。其中,德国(120)和瑞典(54)是目前发展较快的国家,其次是瑞士(15)、荷兰(21)、美国(14)以及中国、日本、加拿大和韩国等一些正在发展沼气技术的国家<sup>[21]</sup>。

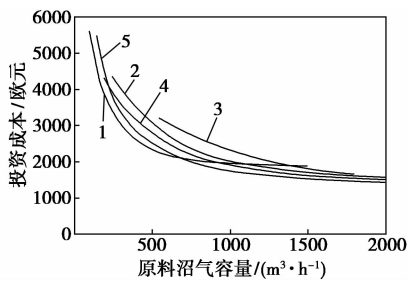
表4 国际能源署生物能源任务37——净化池列表

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
膜分离法	2	2	3	5	5	5	7	7	8	11	13	23
有机物理法		1	1	1	2	3	4	5	6	10	14	
胺吸收法	7	8	8	8	8	8	10	12	28	40	53	64
变压吸附法	9	11	13	13	16	17	22	31	37	41	48	54
水洗法	2	4	5	9	11	15	23	29	42	63	83	102

近10年来,沼气净化提纯工艺主要集中在水洗法和PSA法之间,分别占有40%和23%的市场份额,化学吸收法在过去的5年发展迅速,已占有22%的份额。有机溶剂物理吸收法是一个成熟的技术,但目前在沼气净化提纯经济市场中占的份额较少,一直稳定在7%左右。

### 3.2 经济性分析

沼气净化厂的投资成本与沼气池的容量有关。化学吸收法与其他工艺相比投资成本最高,但净化池容量大;膜法在中小规模中投资成本最低,但不利于规模化生产。当容量大于1500 m<sup>3</sup>/h时,水洗法、有机溶剂物理吸收法和胺吸收法与变压吸附法没有什么区别。图8只表现一种指示性,呈现出净化池与投资成本之间的一种基本关系。辅助设备和一些特殊要求单元可能导致投资成本与图8不相符。



1—膜分离法;2—有机物理吸收法;3—胺吸收法;  
4—变压吸附法;5—水洗法

图8 原料沼气与投资成本关系图

在投资成本一定的情况下,净化过程的单位能量需求随着净化规模的增加而减少,同时也受环境温度影响。物理吸收法中能量的需求与原料沼气组成有关,PSA法的能源需求量与原料沼气中二氧化碳的含量呈正比。

水洗法电力需求随季节变化有很大起伏,夏季需要一个很高的散热能量。膜法的电力需求一般取决于膜的配置、甲烷纯度和甲烷的损失,膜设计的级数越多,电力需求越高。化学吸收法的电力需求比

较小,现有沼气池需求为0.12~0.14 kWh/m<sup>3</sup>,若采用胺循环利用,则需要一个约0.55 kWh/m<sup>3</sup>的外部热量,热量一般通过一部分沼气燃烧供给。有机物理吸收法中脱除二氧化碳的能量是通过蓄热式热氧化提供的,使得排出气体中的能量得以有效利用,但也减少了甲烷的回收率。

### 4 总结与展望

目前中国沼气主要用于做饭、照明、工业用热和蒸汽生产,这类传统低附加值的沼气利用方式已不适合沼气产业规模化和商业化的发展方向。借鉴国外经验,加大对沼气提纯压缩、管道输送和罐装使用的研发力度,实现车用沼气的普及,能够切实缓解中国面临的严峻能源及生态危机,发挥巨大的经济、环境和社会效益。

现有沼气净化提纯技术中,水洗法、化学吸收法和PSA法占有较大的市场份额,适合规模化生产;有机溶剂物理吸收法技术成熟,整个工艺所需的能量可通过蓄热式热氧化产生的余热提供;膜法技术还不够成熟,如果能延长膜的稳定时间,增加在大中型装置上应用的可行性,膜法的市场份额将大幅度提升。

中国沼气目前处于迅速发展阶段,车用沼气的市场前景广阔,需求多种多样。在发展规模化的沼气净化提纯技术的同时,一方面应当进行技术改进,借鉴国外经验,实现沼气生产小规模化(200 m<sup>3</sup>/h),使沼气净化更加普及;另一方面,沼气液化(LBG)能提高沼气能量密度和燃烧特性,是实现天然气全面替代的重要技术方法。

### 参考文献

- [1] 国家发展改革委. 可再生能源中长期发展规划[R/OL]. [2013-05-05]. [http://www.gov.cn/zw/gk/2007-09/05/content\\_738243.htm](http://www.gov.cn/zw/gk/2007-09/05/content_738243.htm).
- [2] Harasimowicz M, Orluk P, Zakrzewska-Trznadel G, et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment