

某生物质天然气项目沼气提纯工艺选择

方晓庆¹，潘天国²，叶小斌¹，周苑青¹

(1.深圳中广核工程设计有限公司，广东深圳518000；2.中国广核新能源控股有限公司，广东深圳518000)

摘要：沼气作为一种可再生的清洁能源，不仅能缓解能源稀缺压力，同时还能起到保护环境的作用，越来越受到人们的重视。我国拥有丰富的生物质资源，通过厌氧发酵成含甲烷浓度50%~65%的沼气，燃烧效率低下，因此需通过沼气提纯工艺产生甲烷浓度90%的生物天然气，来提高燃烧性能。文章详细介绍了各种沼气提纯技术工艺，并以某生物质天然气项目为例，论述了沼气提纯技术的选择过程，以期同类项目提供经验参考。

1 沼气提纯技术

根据分离原理不同，目前常见的沼气提纯技术有：吸附法、高压水洗法（物理吸收法）、化学吸收法（胺洗法）、膜分离法等。

1.1 吸附法

吸附法是一种物理提纯方法，包括变压吸附法（PSA）和变温吸附法（TSA），其中用于沼气提纯的主要是PSA法。

变压吸附法（PSA）主要是利用吸附剂（如活性炭、硅胶、氧化铝和沸石等）根据不同气体的吸附量不同或气体分子大小不同的特点，来脱除沼气中的杂质气体，实现气体的分离（如图1）。在变压吸附过程中，沼气经过过滤、脱水、脱氨、脱硫和压缩等预处理后，沼气在变压吸附装置（吸附塔）内分别处于吸附、减压、脱附、加压的一个循环状态，通过加压将沼气中的CO₂和N₂等吸附在吸附塔内，而CH₄为轻组分由变压吸附塔顶部排出，并作为产品进行收集，直至吸附塔达到饱和状态，进行减压将吸附柱减压甚至抽成真空，这时被吸附的CO₂和N₂等杂质气体就会被脱附出来，由塔底排出。如此循环往复去除沼气中的杂质气体来提纯沼气。

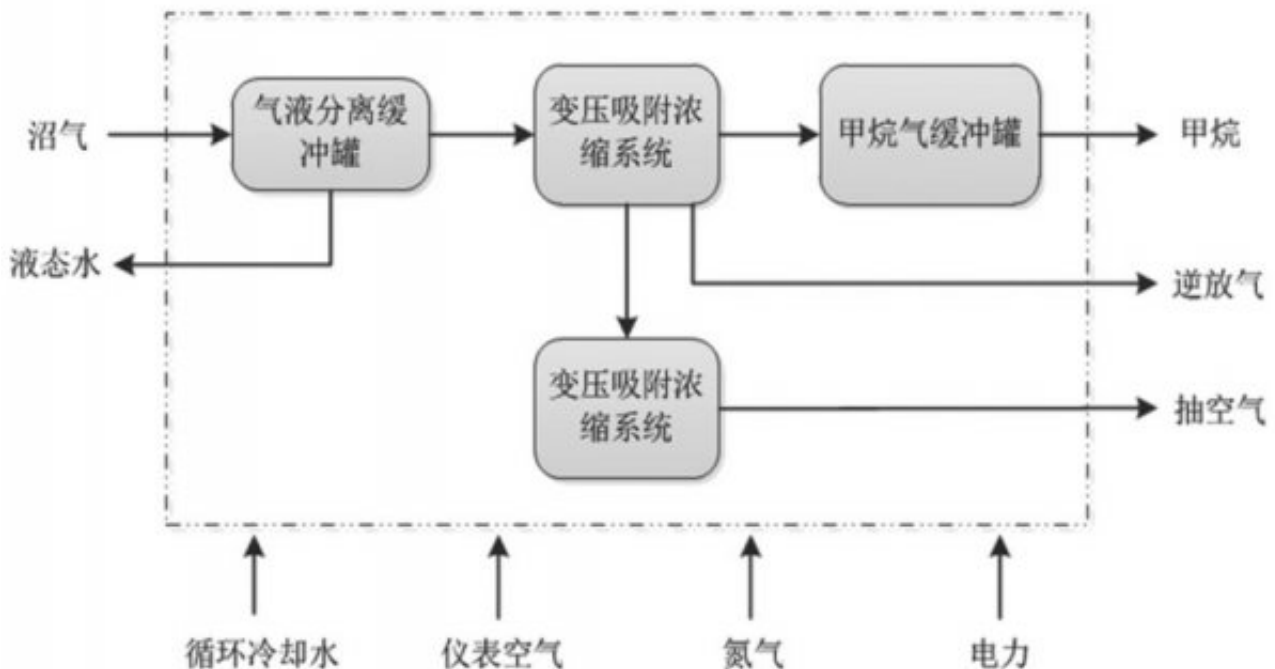


图 1 变压吸附法工艺流程图

变压吸附法（PSA）占地面积小，一般为集成装置，运输、安装方便，甲烷回收率为97%左右，但需要一定的压力，对原料中H₂

S的含量有一定的要求（一般 < 50ppm），且对控制元件及阀门的精度要求较高。相比于水洗法和化学吸收法，PSA法更为灵活，适用于中、小规模沼气提纯工程项目。

1.2 高压水洗法

高压水洗法主要利用CO₂和CH₄在水中溶解度的差异，通过物理吸收将CO₂和CH₄进行分离。在外部条件相同的情况下，CO₂在水中的溶解度是CH₄的30倍左右，当沼气通过水体后，CO₂被水吸收从而达到提纯沼气的目的。同时，经过试验证明，CH₄与CO₂在水中的溶解度随着压力的加大，沼气提纯的效果更加显著。

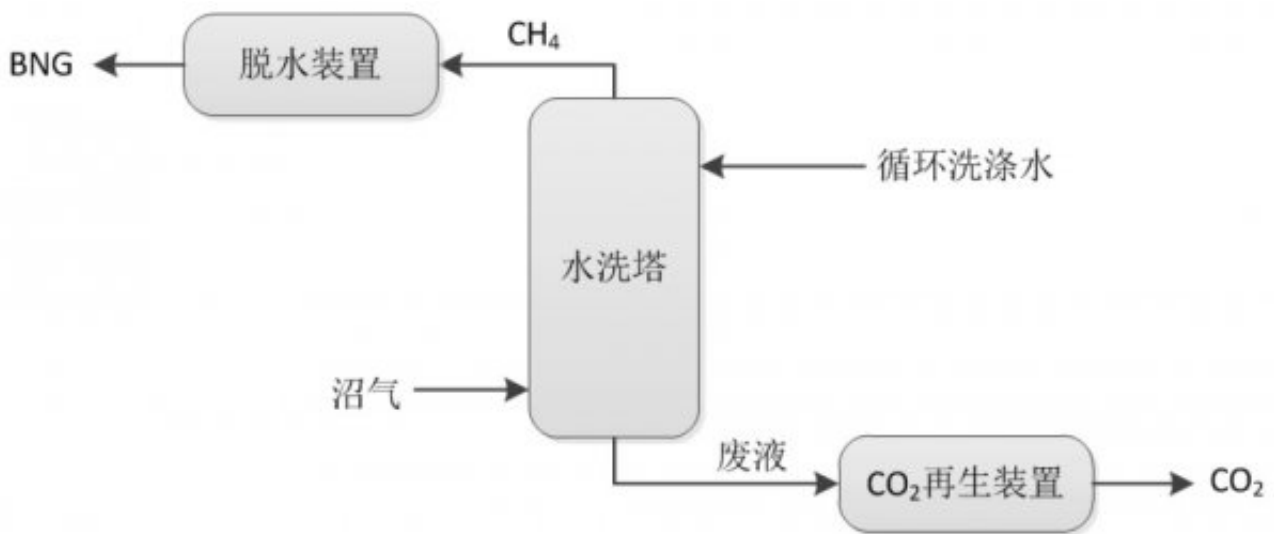


图 2 高压水洗法工艺流程图

图 2 为高压水洗法工艺流程，通常沼气通过压缩后从吸收塔底部进入，水从顶部进入实现错流吸收。为提高CO₂在水中的溶解度，水洗工艺一般采用较高的压力，CO₂在水中的溶解度随着压力的升高逐渐增大，甲烷损失少。但是，在CO₂的吸收过程中需要大量工业用水，同时产生的废液需通过CO₂再生装置进行回收处理，净化后的CH₄也需通过脱水装置进行干燥处理。

高压水洗法主要适用于处理规模较大的气体，提纯纯度高（> 97%CH₄），甲烷损失小（0.05%~6%）；该方法所使用的溶剂是可再生的，并且可以耐受一定的杂质；主要通过改变装置的压力和温度来调整处理能力。由于该方法需要大量的水资源，能耗高，投资大，操作费用高，国内的示范工程较少利用该技术。

1.3 化学吸收法

化学吸收法主要是利用溶剂将沼气中的CO₂和CH₄进行分离，常用的溶剂主要有乙醇胺溶液（MEA）、二乙醇胺溶液（DEA）和甲基二乙醇胺溶液（MDEA）。在化学吸收过程中，当沼气进入水洗塔后，沼气中的CO₂与溶剂在水洗塔内产生化学反应形成富液，通过脱吸塔装置加热分解成CO₂

，吸收与脱吸交替进行，从而实现二氧化碳的分离回收，而净化后的CH₄则需通过脱水装置进行干燥处理，胺洗法工艺流程如图3所示。

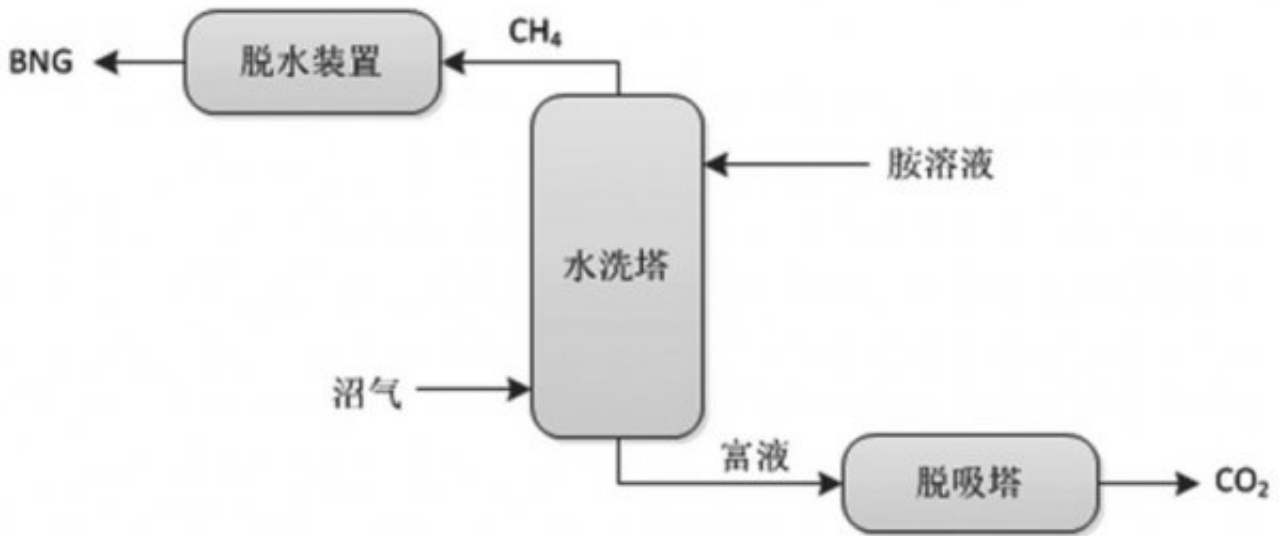


图3 胺洗法工艺流程图

胺洗法适用于规模较大的沼气提纯工程（沼气处理量达到每小时万立方米），规模越大，经济性越好，提纯纯度高（>99%CH₄），甲烷损失小（<0.1%）。在提纯过程中具有设备成本低、操作简便、净化效果好以及操作压力低等优点，其操作压力一般为0.1MPa，操作压力低于水洗法沼气提纯工艺，该方法所使用的溶剂是可再生的。但同时，使用该方法能源消耗高，且由于有机胺存在一定的毒性，回收后的CO₂不适合再利用，不适用于含O₂的沼气提纯。

1.4膜分离法

膜分离法的基本原理是依靠气体在膜表面的吸附能力不同、溶解度不同和扩散速率差异，来选择“过滤”气体中的各组分，即利用薄膜材料对各种气体的渗透率不同来达到分离的目的，常用的分离膜材料有：高分子材料、无机材料和金属材料，但是在沼气的CO₂和CH₄的分离中常用的是中空纤维膜。在膜两侧分压差的作用下，大部分的CO₂以及少量的CH₄作为快气通过膜壁渗透分离排出，剩下大部分的CH₄以透余气形式获得提纯，为提高CH₄的浓度，通常采用多级膜分离工艺。膜分离法工艺流程如图4所示。

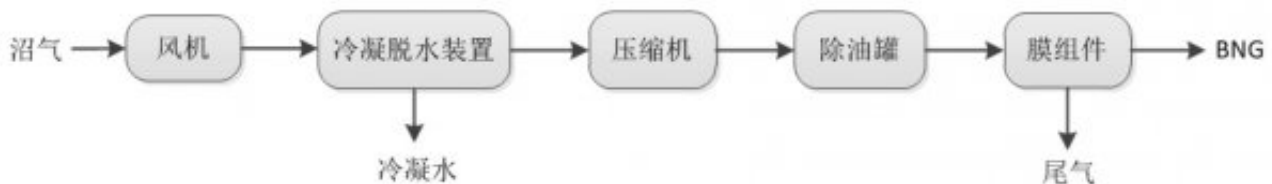


图4 膜分离法工艺流程图

常见的膜分离法主要有高压气相分离和气相-液相吸收膜分

离两种。采用高压气相分离

方法时，由于膜的两侧都是气相，所需的操作压力较大

，CH₄的纯度最高只有92%，经多级膜分离，CH₄的纯度可达99.5%。气相-

液相吸收膜分离一侧为

气相，一侧为液相，不需要较高压力，沼气从

膜的一侧流过，其中的H₂S和CO₂

分子能够扩散穿过膜，在另一侧被相反方向流过的液体吸收，吸收膜的工作压力仅为0.1MPa，温度为25~35℃，液相的吸收剂可以用化学吸收法中提到的胺溶液和碱溶液。

膜法装置工艺简单、操作简便，设备占地面积小、自动化程度较高，安装方便，较适用于规模较小和中等规模的沼气提纯工程，对其扩容也较易操作。但操作压力高，投资运行费用较高，且对原料中 H_2S 的含量有较高的要求（一般 $< 10ppm$ ）。

从上述论述可以看出，各种提纯技术各有优缺点，在实际应用中需根据建设项目自身的情况，如对回收率的要求、占地面积、对产品中甲烷含量的要求等来选择相应的技术，以达到最佳的效果。

2应用举例

2.1项目简介

某生物质天然气项目位于内蒙古东北部，年处理牛粪13.2万吨、秸秆9.2万吨，经预处理、厌氧发酵等工艺年产沼气2640万方，提纯天然气1126万方，固体生物有机肥7.5万吨。本项目日产生物天然气3.4万方，采用天然气制备CNG，用于天然气车辆加气，待该县燃气市政管网铺设完备之后再并入当地燃气管网。

2.2提纯工艺方案选择

通过各种提纯方法比较可以看出，变压吸附因甲烷回收率较低不常被使用，化学吸收法因所需能耗高、运行成本高不适用于大规模的沼气提纯项目。目前，市场上针对大型沼气提纯项目应用较多的为膜分离法及加压水洗工艺。

2.2.1环境温度的影响

本项目所在地为蒙东地区，冬季平均温度在零度以下，冰冻时间长。若采用加压水洗工艺，冬季成套设备的检修或停机时存在冰冻隐患，膜提纯工艺无工艺用水，不存在冬季结冰的风险。

2.2.2进气温度的影响

冬季温度较低时，贮气柜散热较大，从而可能会造成进入提纯系统的沼气温度低于零度。加压水洗工艺对进气温度要求为 $0\sim 30$ 度，低于此温度会对系统运行性能产生影响。膜提纯工艺对进气温度的适应范围广，受沼气温度的变化影响小。

2.2.3膜法分离技术优势

膜法分离技术具有甲烷损失率低；设备紧凑、占地面积小；处理规模可大可小；操作简单灵活、可连续也可间断操作；不使用化学试剂和水，不会造成环境污染等优势，逐渐成为近些年沼气提纯工程的主流技术，技术的成熟度也越来越高。

沼气提纯工艺的选择必须适应厂址条件，因地制宜，而膜法在高寒地区具备明显优势，基于上述考虑，推荐本项目沼气提纯系统采用膜分离技术。

2.2.4设计参数

该项目日净化处理沼气体积约6.4万方（甲烷含量按照平均55%计算）。采用膜分离提纯法脱碳工艺脱除沼气中的二氧化碳，提纯后日产生物天然气约为3.4万方，沼气提纯相关参数如表1所示，符合相关质量标准。

表 1 项目沼气提纯相关参数

进气沼气参数	CH ₄ 含量 (%)	54~59
	CO ₂ 含量 (%)	36~41
	H ₂ S 含量 (ppm)	≤15
	O ₂ 含量 (%)	≤0.5
	相对湿度 (%)	≤80
提纯后生物天然气参数	CH ₄ 含量 (%)	≥97%
	CO ₂ 含量 (%)	<3.0%
	H ₂ S 含量 (ppm)	≤15
	O ₂ 含量 (%)	≤0.5
	压力	1.0~1.5MPa
	满足标准	GB 17820-2012 《天然气》二类以上
提纯系统参数	处理能力	4000m ³ /h
	处理工艺	膜提纯
	甲烷回收率	≥97%

3结束语

沼气提纯可有效提高沼气的利用率，进而降低CO₂的排放量，符合当前低碳环保的发展理念。我国生物天然气领域应用较多的沼气提纯技术主要有吸附法、高压水洗法、胺洗法、膜分离法等，在实际应用中需根据工程自身的特点选择合适的技术。本文通过详细介绍吸附法、高压水洗法、胺洗法、膜分离法四种沼气提纯工艺，并通过工艺比较，在某生物质天然气项目选用比较适用的膜分离法，提升了沼气中CH₄的浓度，为沼气提纯生物天然气提供参考。

参考文献：

- [1]冉毅，蔡萍，黄家鹤，等.国内外沼气提纯生物天然气技术研究及应用[J].中国沼气，2016，34（5）：61-66.
- [2]周宗茂，谢丽，罗刚，等.厌氧发酵沼气提纯技术研究进展[J].环境工程，2013，31（3）：46-50+38.
- [3]韩文彪，王毅琪，徐霞，等.沼气提纯净化与高值利用技术研究进展[J].中国沼气，2017，35（5）：57-61.
- [4]汪昆，陈启东，管建峰，等.基于高压水洗CO₂法提纯沼气[J].农业装备技术，2017，43（2）：54-56.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/180342.html>