

# 沼气高值利用预处理净化技术

魏阳君 黄兴雅

(嘉兴职业技术学院机电与汽车分院 浙江嘉兴 314036)

**摘要** 沼气的高值利用就是将厌氧产生的沼气经过脱水、脱硫和脱碳(去除二氧化碳),使甲烷含量达到95%以上,可用于工业和民用。论述了沼气脱硫、沼气脱除二氧化碳和沼气脱除水分等杂质的净化内容,并且对沼气高值利用技术的前景进行了展望。

**关键词** 沼气 高值利用 杂质净化

## 1 前言

沼气作为一种混合气体,成分随着发酵原料、条件及阶段的不同而不同,沼气一般包含甲烷、二氧化碳和少量的硫化氢、一氧化碳、氧、氮等。天然气的沼气是一种低热值气体,使用极其有限,但其经过浓缩净化处理后可提高成分中甲烷的相对含量,使其热值增加。浓缩后的沼气通常称为生物质甲烷,在国外主要是作为一种新型的能源用于管网供能或作为机动车燃料<sup>[1]</sup>。目前,中国已建设了大中型沼气池3万多个,总容积超过137万m<sup>3</sup>,年产沼气5500万m<sup>3</sup>,主要用于处理禽畜粪便和有机废水<sup>[2]</sup>。沼气的高值利用预处理净化技术包括脱硫、脱碳和脱水三个部分。硫化氢在有水分存在的条件下,能够与水结合形成强酸,而且硫化氢的存在对于脱除二氧化碳也会产生影响。因此,在沼气净化中应当将脱硫放在第一步。脱除饱和水分有利于进一步脱除二氧化碳,因此,将脱除水分放在第二步。最后一步就是脱除二氧化碳。

## 2 沼气的脱硫净化处理技术

H<sub>2</sub>S含量因发酵原料的不同而有所变化。一般地,粪便类、生物质废物和餐厨垃圾等物料发酵产生的沼气中H<sub>2</sub>S含量(体积计)在2000ppm~6000ppm<sup>[3]</sup>。H<sub>2</sub>S具有很强的腐蚀性,影响沼气的回收利用。我国环保标准严格规定:利用沼气能源时,沼气体中H<sub>2</sub>S含量不得超过20mg/m<sup>3</sup>。目前,沼气脱硫的方法主要有物理化学方法和生物法两大类,其中物理化学方法包括干法脱硫和湿法脱硫。物理化学方法作为传统方法广泛的应用于各种沼气脱硫工艺并积累了丰富的经验,而生物法以污染小、能耗低、效率高,不需催化剂和氧化剂等优点逐渐引起了人们的重视。除此之外,沼气间接脱硫也是近年发展起来的一种脱硫新途径,通过物料的调节、过程控制等方式减少或抑制硫化氢的产生,从而达到源头脱硫的目的

干法脱硫一般用于净化硫化氢含量较低的沼气,常用的方法包括变压吸附法、分子筛法、膜分离法等。变压吸附法是利用吸附剂对混合气体中不同组分的吸附差异及变化特性,在加压条件下进行混合气体吸附分离的方法。活性炭和分子筛吸附剂已广泛应用于脱除气体中的酸性气体,现在,美国已有许多分子筛装置在运转<sup>[4]</sup>。膜分离技术是利用各气体组分在聚合物薄膜中的溶解扩散系数的差异,造成其渗透通过膜的速率不

同,从而将气体分离。宫霁晖,赵会军等<sup>[5]</sup>利用聚酰亚胺致密气体膜进行沼气脱硫,结果表明,含H<sub>2</sub>S为301mg/m<sup>3</sup>的沼气,可将硫含量降至9mg/m<sup>3</sup>以下,气体膜可通过改变工艺条件进行有效脱除H<sub>2</sub>S酸气,该方法适用于集中沼气处理工艺,为膜法脱硫进一步产业化应用奠定了基础。

## 3 沼气的脱二氧化碳净化处理技术

沼气中二氧化碳的含量一般在25%~50%。当沼气用作内燃机燃料等场合时,沼气中存在的二氧化碳具有两面性。从积极的方面来看,二氧化碳能够减缓火焰的传播速度,在发动机高温高压工作时,起到抑制“爆燃”倾向的作用,使沼气较甲烷具有更好的抗爆特性,又可在高压压缩比下平稳工作,同时使发动机获得较大功率。但从另一方面看,沼气中的二氧化碳含量较大,会影响发动机燃料(沼气混合物)的燃烧值,从而影响到发动机的输出功率等性能。因此,从沼气中脱除一部分的二氧化碳,使之处于一个合理范围内<sup>[6]</sup>,在某些特定使用场合也是必须的。

目前,从混合气体中脱除CO<sub>2</sub>的方法主要有:溶剂法、膜分离法、碱洗法、低温分离、固定床吸附、联合方法等<sup>[6]</sup>。

田立伟,张书廷<sup>[15]</sup>用阳离子交换膜组成单膜两室膜电解装置,对吸收液进入阳极室分离钠离子脱碳再生进行了研究。在实验中,通过调节不同的NaHCO<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>当量浓度比例,控制不同的操作电压,考察膜电解反应器出口pH浓度、总碳浓度的变化,以及膜电解反应时电流和电流效率,得出如下结论。1)要保证发生明显的电解反应,在实际操作中,其操作电压须在25V以上。2)当采用二室阳离子交换膜的装置时,随着电解过程的进行,Na<sup>+</sup>从阳极液进入阴极液,使得阴极液中Na<sup>+</sup>升高,pH值上升,恢复了吸收CO<sub>2</sub>的能力;阳极液的pH值下降,当下降至一定程度时,CO<sub>2</sub>从溶液中释放,达到了膜电解吸收富液的脱碳再生的目的。3)在阳极液中,吸收富液各组分的变化可分为两个区间。电压在0~8V为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>向HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的转化区间;电压在9V附近,pH值在8.3前后出现较小的突变,此时CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>完全变成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;电压在10V以上,为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,并进一步分解成CO<sub>2</sub>气体的区间。

王海涛,黄福川等<sup>[7]</sup>结合甲烷和二氧化碳的物性差异,提出了一种物理分离方法。在化学方法脱除效果不理想的情况下,对压缩机的冷却结构进行了改进设计,在第三级冷却管后设计了高压气液分离器,使甲烷和二氧化碳的混合气经第三级压缩后,在冷却管道内变成气液二相流,再将二相流组分引入高压液气分离器,分离出液态二氧化碳,同时将高品质甲烷送入第四级气缸进行压缩。实践证明,此种分离方法脱除二氧化碳效率高,能取得明显效果。

变压吸附(PSA)技术是以吸附剂在高压(吸附压力)下对吸附质的吸附容量大,而在低压(解吸压力)下吸附容量小的特征为依据,根据吸附剂对二氧化碳和甲烷的选择性吸附能力不同来脱除天然气中的二氧化碳<sup>[8]</sup>。如表1所示。

基金项目:浙江省大学生科技创新活动计划资助(2013R468004),嘉兴市科技局项目(2013AY21034)。

表1 几种脱碳方法比较

项目	PC 法	加压水洗法	PSA 法
吸收或吸附压力/MPa	1.6	1.6	0.6~1.3
吸收或吸附温度/℃	20~40	20~40	20~40
使用溶剂或吸附剂	碳丙溶剂	水	固体吸附剂
净化后 CO <sub>2</sub> 含量	≥1.0%	≥1.0%	≤0.2%
一次性投资	较高	较低	较高
操作运行费用	高	高	低
副产 CO <sub>2</sub> 产品纯度	低	低	高
操作调节	较复杂	简单	简单
占地面积	大	大	小
氢气回收率	≥99%	~95%	≥97%

与湿法的脱碳工艺相比,干法的变压吸附脱碳工艺具有操作简单、运行稳定、操作费用低、装置能耗低、占地面积小、吸附剂再生简便、使用寿命长、净化气中不带有有机溶剂等显著优点<sup>[9]</sup>。Olajossy<sup>[10]</sup>以活性炭为吸附剂通过实验和数值模拟的方法研究了真空变压吸附提纯煤层气中的甲烷。在吸附压力300kPa、解析压力25kPa时,加入清洗流程可将含有55.2%甲烷的原料气浓缩到96%以上。Yoshida等<sup>[11]</sup>提出新的双塔PSA程序,并在此程序中加入强吸附物回流的步骤以及压力平衡步骤,试验结果显示,产物浓度可以提升至进料浓度的80倍,回收率可达90%。Steven等设计了重回流的PSA循环结构回收工业废气中的二氧化碳。结果表明,存在逆向减压的五塔五步骤的PSA循环的吸附效果最佳,其中CO<sub>2</sub>回收率可达98.7%,纯度达98.7%。另外,循环中加入轻回流步骤会促进CO<sub>2</sub>的吸附。刘应书、郑新港等人对烟道气低浓度二氧化碳的变压吸附进行实验研究,利用硅胶对炉窑尾气中的低浓度二氧化碳气体进行吸附。实验结果显示,为了得到较高浓度的二氧化碳气体,吸附压力不能太低,不同的吸附压力有着不同的最佳吸附时间,在一定条件下提高置换气的流量和压力会提高二氧化碳气体的浓度,但是回收率会下降。四川开元科技有限责任公司在原有变压吸附脱碳技术的基础上,对传统工艺流程及配置进行了更加合理的优化和改进,特别是在自动控制系统方面取得了重大突破:在工艺设计中,充分利用塔与塔之间的均压,提高了装置的回收率,最大限度的回收了有效气体;通过有效的时序组合,使吸附剂再生更加彻底,有利于提高分离效果和回收率;采用程控阀控制真空泵的组合,大大减少装置低负荷运行时的电耗;配备有故障自动检测和切换控制软件,可根据压力变化和阀检信号监测装置运行状况,保证装置的长周期稳定运行。

在变压吸附操作过程中,脱碳剂的选择对沼气中二氧化碳的净化起到至关重要的作用。较大的比表面积、空隙率和较高的分离效率是吸附剂的必备条件。常见的脱碳剂有活性炭、活性氧化铝、沸石等。Siriwardane等比较了120℃时五种吸附剂(沸石4A、5A、13X、APG-II和WE-G592)对CO<sub>2</sub>的吸附性能,沸石13X和沸石WE-G592有较高的吸附CO<sub>2</sub>的能力。Kikkinides认为活性炭具有高度发达的微孔结构,因而具有较强的吸附能力,同时其扩散阻力小,容易脱附。

#### 4 沼气的脱水净化

厌氧消化装置中气相的沼气经常处于水饱和状态,沼气会携带大量水分,使之具有较高的湿度。为使沼气的气液两相达

到工艺指定的分离要求,常常在塔内安装水平及竖直的滤网,在一定的压力下,沼气从装置上部以切线方式进入塔内,在离心力的作用下进行旋转,然后依次经过水平滤网和竖直滤网,分离沼气中的水蒸气与沼气,然后器内的水滴沿装置内壁向下流动,积存于装置底部,定期排除。

沼气脱水的方法主要有重力法和设置凝水器两种。冷凝水分离器按排水方法,可分为人工手动和自动排水两种。

#### 5 结论与展望

目前,德国近3000处沼气工程几乎都发电上网,其98%的沼气工程是热电联产(CHP)工程,发电余热用于沼气池加热,而我国沼气工程中沼气发电的比例不到3%,沼气技术在我国具有巨大的发展潜力<sup>[3]</sup>。当前,我国大中型沼气工程的脱碳净化方法主要还停留在农村户用池的氧化铁脱碳方法,而对于沼气脱二氧化碳的研究,在我国很少见就有关这方面的报道,以上不足使得沼气在中大型沼气工程中的应用受到限制。根据沼气净化技术研究进展及发展要求,电化学法沼气脱碳技术将很有可能成为未来沼气净化技术的发展方向,而沼气脱除二氧化碳的净化研究尤其是变压吸附研究必将成为沼气净化研究的一个重要内容。随着越来越多大中型沼气工程的建设和使用,必将有越来越多各领域的学者投入到沼气高值利用的研究中,这众多学科交叉研究的优势也将促使沼气净化理论体系更加完善,使沼气高值利用技术研究走向成熟,沼气高值利用技术必将具有广阔的市场前景和应用前景。

#### 参考文献

- [1]李玉红,马小明.沼气应用技术新方向[J].中国沼气,2006,24(4):36.
- [2]陈会娟.猪场废水脱氮与沼气脱碳的耦联工艺研究[D].北京:中国农业科学院,硕士学位论文,2008.
- [3]樊京春,赵勇强,秦世平,等.中国畜禽养殖场与轻工业沼气技术指南(加速中国可再生能源商业化能力建设项目系列图书)[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [4]郭正军,李辉,王树立.膜分离-变压吸附集成工艺脱除天然气中酸性气体[J].过滤与分离,2008,18(1):34-35.
- [5]宫霖晖,赵会军,赵书华,等.农村地区沼气净化脱碳的试验研究[J].安徽农业科学,2008,36(16):6927-6928.
- [6]刁永发,郑显玉,陈昌和.氨水洗脱除CO<sub>2</sub>温室气体机理研究[J].环境科学学报,2003(6):753-757.
- [7]王海涛,黄福川,齐琳,罗慧娟,童攀.沼气压缩机中间级的气液二相分离研究[J].流体机械,2009,37(8):1-5.
- [8]姚晓龙,王彦明,李新奇.富含二氧化碳的天然气分离及其利用[J].广州化工,2010,38(9):54-55.
- [9]张杰.变压吸附脱碳双高工艺的工业应用[J].低温与特气,2004,22(6):29-33.
- [10]Olajossy A Methane separation from coalmine methane gas by vacuum pressure swing adsorption[J]. Chemical Engineering Research and Design,2003,81(4):474-482.
- [11]Yoshida M,Ritter J A,Kodama A.Enriching reflux and parallel equalization PSA process for concentrating trace components in Air[J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2003,42:1795~1805.