

# 我国沼气提纯发展现状

韩雨雪

（山东建筑大学）

**摘要：**生物天然气是沼气通过净化提纯后得到的绿色、低碳、清洁环保的可再生燃气，与常规天然气成分、热值等基本一致。它的使用为传统沼气产业开辟了新的应用领域，提高了传统沼气工程的经济性，促进了沼气工程运营的持续性和稳定性，具有广阔的市场前景。文章分析了我国生物天然气产业政策的发展现状，指出现有政策侧重于项目建设环节，缺乏终端产品利用鼓励政策；对不同类型的沼气提纯技术进行了对比，从不同角度分析了各类技术的优缺点；通过分析原料供应市场和我国天然气市场现状，阐述了当前生物天然气产业面临的市场机遇与挑战，以期为我国生物天然气产业的发展提供一定的借鉴。

**关键词：**生物天然气；脱硫；脱碳；水洗法

**Abstract:** Bio-methane is a green and clean fuel gas, produced by purification of biogas, and it nearly has the same composition and heat value with conventional natural gas. The usage of bio-methane opens up a new way for traditional biogas industry improving the economic efficiency of biogas projects. This paper analyzed the industry policies for bio-methane development in China, pointed out that existing policies focused on project construction, and was lack of encouraging policies for end-product usage. Different biogas purification technologies were compared, and the advantages and disadvantages of various technologies were analyzed from different angles. By analyzing the supply market of raw materials and the current situation of China's natural gas market, this paper expounded the market opportunities and challenges facing the bio-methane industry.

**Key words:** bio-methane; biogas; Natural gas

生物天然气是指以畜禽粪便、农作物秸秆、城镇生活垃圾、工业有机废弃物等为原料，经厌氧发酵和净化提纯后与常规天然气成分、热值等基本一致的绿色低碳清洁环保可再生燃气<sup>[1]</sup>。生物天然气热值高，可作为车用燃气使用，也可并入天然气管网，作为工业或居民燃气使用，扩大了传统沼气的使用领域，提高了沼气工程的收益，促进了沼气工程运营的持续性和稳定性。另一方面，将生物天然气压缩成车用燃料（CNG），相对汽油和柴油等化石能源，使用生物天然气不仅可以降低汽车尾气排放造成的空气污染，而且温室气体的净排放量减少 75%~200%<sup>[2]</sup>，在资源节约和环境保护方面作用显著。

目前，在世界范围内，瑞典、德国、瑞士等欧洲国家的生物天然气产业已日趋成熟<sup>[3]</sup>。尤其是瑞典，早在 1996 年就开始将生物天然气作为车用燃料使用，并制定了相关标准<sup>[4]</sup>。瑞典计划到 2020 年，50% 天然气将由生物天然气替代，预计到 2060 年，天然气将完全被生物天然气替<sup>[3]</sup>。我国天然气资源紧缺、市场需求大，生物天然气产业正处于快速发展时期。

## 1 沼气提纯技术现状及存在的问题

我国生物天然气技术发展至今，尤其在沼气提纯领域，发展迅速，在短短的 2~3 年时间，涌现出多

技术并存、多厂家竞争的市场格局。

生物天然气工程一般可分为 3 大部分,即预处理及厌氧发酵单元、沼气提纯单元、沼肥生产单元。沼气提纯单元主要是去除沼气中的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ ,即脱硫和脱碳,以提高沼气中甲烷含量,达到天然气现相关标准。由于沼气工程预处理及厌氧发酵单元和沼肥生产单元均为传统沼气项目较为成熟的环节,在国内有众多研究;另外,在沼气提纯单元中,沼气脱硫技术主要有干法、湿法和生物脱硫三类,相关研究在国内已经很成熟且研究较多,本文做简单介绍。鉴于此,本研究将重点对提纯单元的脱碳技术发展现状进行分析。目前,我国生物天然气领域应用较多的沼气提纯技术主要有胺洗法、水洗法、PSA 法和膜法。

### 1.1 沼气脱硫

脱除沼气中硫化氢的方法很多,一般可分为干法脱硫、湿法脱硫和生物法脱硫。湿法和干法属于传统的化学方法,是目前沼气脱硫的主要手段,但此方法的缺点是污染大、成本高、效率低;生物脱硫是目前国际上新兴的脱硫技术,是利用微生物的代谢作用将沼气中的硫化氢转化为单质硫或硫酸盐,可实现环保和低成本脱硫。干法脱硫按原理和方法可分为化学吸附法、化学吸收法和催化加氢法 3 种<sup>[5]</sup>。化学吸附法即脱硫剂吸附沼气中的硫化物以达到脱硫的目的。化学吸收法即脱硫剂与沼气中的硫化物反应将硫化物脱除的过程。催化加氢法即含气体在钴钼、镍钼等催化剂存在时,使有机硫转化为  $\text{H}_2\text{S}$  然后将其脱除。湿法脱硫技术已经有 100 多年的历史<sup>[6]</sup>。湿法脱硫是利用特定的溶剂与气体逆流接触而脱除其中的  $\text{H}_2\text{S}$ ,溶剂通过再生后重新进行吸收,根据吸收机理与再生性质的不同,湿法分为化学吸收法、物理吸收法、物理化学吸收法以及湿式氧化法。化学吸收法以弱碱性溶液为吸收剂,与硫化氢进行化学反应形成化合物,当富液温度升高、压力降低时,该化合物就分解,放出硫化氢。化学吸附法可以同时吸收硫化氢和二氧化碳。物理吸收法是以常用的有机溶剂(甲醇、环丁砜、丙烯碳酸酯,聚乙二醇二甲醚, N-甲基吡啶烷酮等)为吸收剂,其吸收完全为物理过程,当富液降低压力时,硫化氢就完全放出。这类方法有甲醇法、环丁砜法、聚乙二醇二甲醚法、冷甲醇法等。湿式氧化法是借溶液中载氧体的催化作用,把被吸收的硫化氢转化为硫磺,使溶液获得再生。氧化法主要有氨水法、砷碱法和蒽醌二磺酸钠法等。其中,铁基工艺具有较大的市场竞争力,其主要优点是脱硫效率高,硫容量大,成本低<sup>[7-8]</sup>。生物脱硫是 20 世纪 80 年代发展起来的替代传统脱硫方法的新工艺,它是在适宜的温度,湿度, pH 值,营养物和微氧条件下,利用微生物(如氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌、脱氮硫杆菌、排硫硫杆菌、光合脱硫细菌、硫杆菌、无色硫细菌等)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<sup>[9]</sup>。Shell-Paques 脱硫工艺由荷兰壳牌(Shell)全球解决方案国际公司和荷兰派克(Paques)公司合作共同研发,是目前具有代表性的生物脱硫技术,其基本原理是将沼气和含有化能自养型微生物的苏打水溶液进行接触,硫化氢被碱性溶剂吸收后,经微生物催化生成元素硫或硫酸盐<sup>[10]</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,3 种系统均属开放系统,其微生物种群随环境改变而变化。生物法主要有生物滤池、生物洗涤塔和生物滴滤池。在应用中方法的选择应根据废气中污染物的类型与性质而定。生物法脱硫技术具有工艺简单、反应条件温和、能耗少、成本低、脱硫效率高、无二次污染等优势。在工程上已经有了一定应用,但目前只有世界范围内的几个研究机构掌握该技术,国内技术还不成熟。此外,沼气间接脱硫是近年发展起来的一种脱硫新途径,是通过物料的调节、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。由于厌氧消化物料往往含有大量的有机氮和有机硫,通过脱硫脱硝机理的互补,在厌氧反应器内实现同步脱硫脱硝,实现沼气脱硫的研究方向<sup>[11-12]</sup>。但间接脱硫方法目前还处在探索过程中,脱氮脱硫耦联的生物代谢机理还有待进一步研究。

## 1.2 脱碳

沼气提纯净化技术经过近十年的发展,已经形成一系列成熟技术。国内目前应用较多的脱碳的工艺有吸收变压吸附、高压水洗、物理吸收、化学吸收法、膜分离法、低温深冷法等。变压吸附法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,常采用的吸附剂通常为活性炭、硅胶、分子筛、氧化铝、天然沸石等常规吸附剂。此法原理是利用吸附剂对不同组分气体吸附力不同,选择性吸附混合气体中的某种成分,使之与其他气体组分得以分离。并且组分的吸附量受压力及温度的影响,压力升高时吸附量增加,压力降低时吸附量减少;当温度升高时吸附量减小,温度降低时吸附量增加<sup>[14]</sup>。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。主要有高压水洗法,其他溶剂还有丙烯酸酯,甲醇,乙醇,N-甲基-2-D 吡咯烷酮等。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。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。膜分离法是利用不同气体对渗透膜的选择性能,将  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  分离,即在加压条件下  $\text{CO}_2$  不能通过渗透膜,而  $\text{CH}_4$  能通过,从而将  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  分离,提纯沼气,在美国洛杉矶的 Puente Hill 填埋场利用 LFG 制起程清洁燃料的示范工程中,采用了 UEP 公司的分离膜,其净化气中  $\text{CH}_4$  体积分数可达 96%<sup>[13]</sup>。

### 1.2.1 胺洗法

胺洗法主要采用胺基溶剂,在常温常压下与  $\text{CO}_2$  发生化学反应,从而将  $\text{CH}_4$  与  $\text{CO}_2$  分离,以提高沼气中甲烷含量。常用的胺基溶剂有油乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA) 和甲基二乙醇胺 (MEDA)<sup>[14]</sup>。在实际应用中,采用胺洗法的工程,往往有较高的甲烷回收率,可达到 99% 以上,且能耗相对较低;同时,胺洗法可吸收部分  $\text{H}_2\text{S}$ ,对原料沼气中的  $\text{H}_2\text{S}$  含量要求相对较低。缺点主要实施工程应用中需定期补充胺基溶剂;另外,胺基溶液的泄露对环境会造成一定的污染。

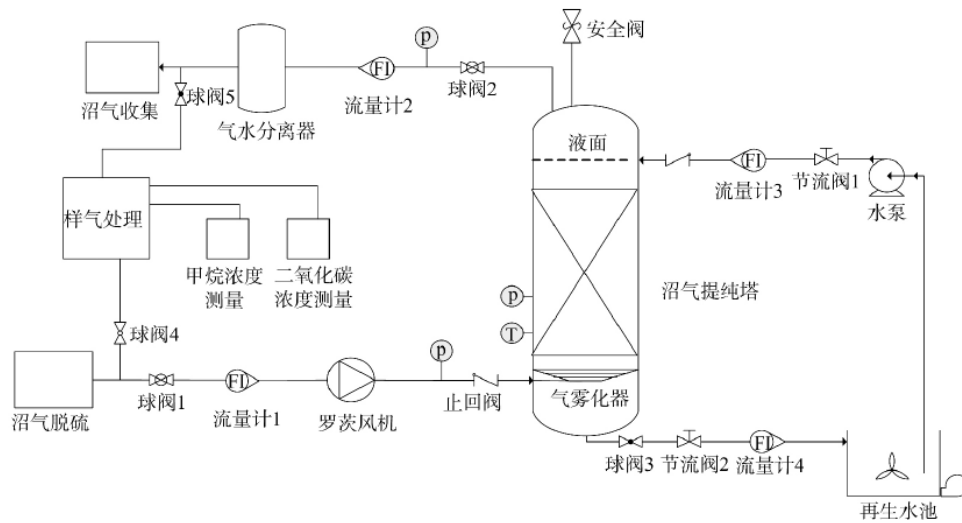
目前,安阳中丹生物能源大型车用沼气示范项目、甘肃富民生态农业科技有限公司车用生物工程均采用该技术。

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),相对而言,规模越大,经济性越好。

### 1.2.2 水洗法

水洗法根据一定压力下不同气体在水中的溶解度不同将  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  分离。在实际工程中,水洗法工艺甲烷回收率一般较高,可达到 98% 以上,能耗相对较低,也可吸收部分  $\text{H}_2\text{S}$ ,但需及时刮出水溶剂中的泡沫,定期补充水,同时要重视对泄露水溶剂进行处理后排放。另外,在水溶剂再生过程中, $\text{H}_2\text{S}$  将作为废气排出,需对其进行处理后排放。目前,海南澄迈车用生物天然气示范项目、赤峰元易生物物质科技有限公司生物天然气产业化示范项目、涿州生物天然气项目等采用了水洗工艺进行提纯。同胺洗法一样,水洗法也适用于规模较大的沼气提纯工程。

常压水洗流程图如下:



### 1.2.3 PSA 法

PSA 法即变压吸附法。该方法根据不同压力下吸附剂对不同气体吸附能力的不同，实现沼气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的分离。常用的吸附剂有活性炭、分子筛和硅胶等<sup>[15]</sup>。PSA 法占地面积小，集成度高，运输、安装方便，其甲烷回收率一般为 95%，但需要一定的压力，对原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  的含量也有一定要求（一般  $< 50 \text{ ppm}$ ），且对控制元件及阀门的精度要求

较大。目前，鞍山羊耳峪垃圾填埋场项目采用了一套处理量为每小时  $1500 \text{ m}^3$  沼气的 PSA 提纯设备。相比于胺洗法和水洗法，PSA 法较为灵活，适用于小规模（沼气处理量为每小时百立方米）及中等规模（沼气处理量为每小时千立方米）的沼气提纯工程。

下图是真空变压吸附的典型代表

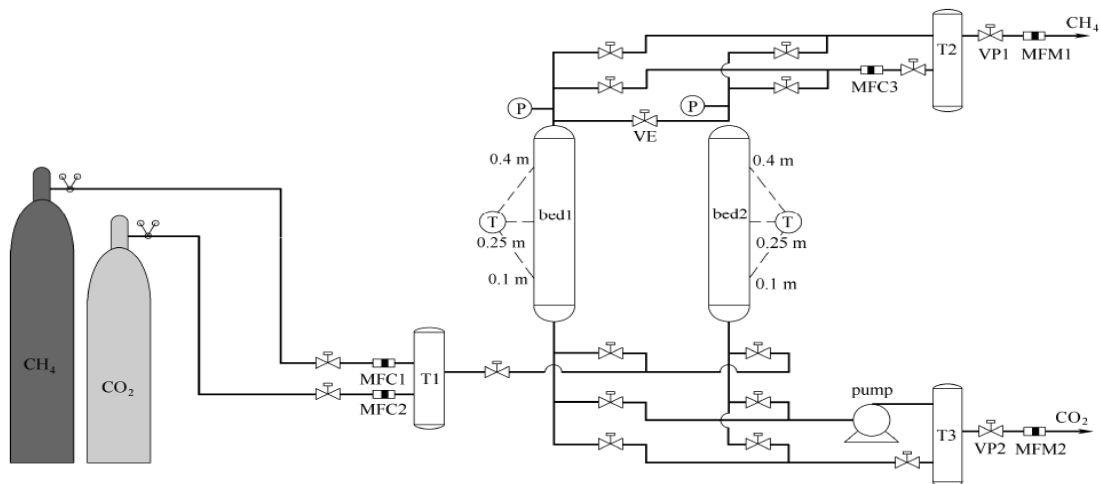


图 2 两吸附床实验装置

### 1.2.4 膜法

膜提纯工艺根据一定压力下，膜材质对不同分子的溶解度和扩散渗透速率的不同，将  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  分离。膜材质一般为中空纤维聚合物。在实际应用中，膜提纯设备占地面积小、自动化程度较高，安装方便，其甲烷回收率一般在 97% 以上，甚至可达 99.5%。但该方法能耗相对较高，且对原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  的含量有较高的要求（一般  $< 10 \text{ ppm}$ ）。目前，北京德青源沼气工程、中广核呼图壁种牛场生物天然气工程等工程采用膜提纯工艺进行沼气提纯。膜提纯工艺对于规模较小和中等规模的沼气提纯工程较为实用，相对而言，对其扩容较易操作。

各种工艺优缺点对比如表 2 所示。

表 2 沼气提纯各种工艺比较分析

比较标准	膜法	胺洗法	水洗法	PSA 法
分离原理	渗透	化学吸附	物理吸附	物理吸附
分离方法	膜	胺基溶剂	水溶剂	固体表面
分离的气体成份	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O
运行压力	>1.3 MPa	5 ~ 50 kPa	0.4 ~ 0.7 MPa	0.4 ~ 0.7 MPa
运行温度/°C	5 ~ 35	10 ~ 15	10 ~ 25	10 ~ 40
产品气甲烷纯度/%	80 ~ 98	96 ~ 99.9	95 ~ 99	95 ~ 98
甲烷回收率/%	90 ~ 99	99 ~ 99.5	98 ~ 99	90 ~ 95
尾气是否需要处理	否	否	是(去除 H <sub>2</sub> S)	是(去除 H <sub>2</sub> S)
是否添加化学品	否	是	否	是
是否需要精脱硫	是	否	否	是

从表 2 可以看出, 各类技术各有优缺点, 在实际应用上, 需根据建设项目者自身的情况, 比如占地面积、对回收率的要求、对产品中甲烷含量的要求等, 来选择相应的技术, 以达到最佳效果。以沼气处理量 1000 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>S≤15 ppm 的畜禽粪污生物天然气工程为例, 当产品气(生物天然气)要求达到 CH<sub>4</sub>≥95%, CO<sub>2</sub>≤3%, H<sub>2</sub>S≤15mg·m<sup>-3</sup>, 压力 0.8~1.0 MPa, 且 CH<sub>4</sub> 回收率≥95%时, 电价按照 0.5 元·kWh<sup>-1</sup> 计算, 各种工艺投资(仅脱碳部分)及运营成本对比如表 3 所示。

表 3 沼气提纯各种工艺经济性比较分析

比较标准	膜法	胺洗法	水洗法	PSA 法
投资(含税价)/万元	500 ~ 700	600 ~ 700	500 ~ 600	600 ~ 800
单位生物天然气成本/(元·m <sup>-3</sup> 生物天然气)	0.27 ~ 0.36	0.25 ~ 0.31	0.23 ~ 0.36	0.26 ~ 0.37
市场应用前景	对于中小规模的沼气提纯项目较实用。	对规模较大的沼气提纯项目较实用。	对规模较大的沼气提纯项目较实用。	对于中小规模的沼气提纯项目较实用。

注:1) 由于实际工程采用设备的厂家、材质均可能有差异, 且竞争环境较复杂(某些厂商会采取低价竞争的策略), 因此, 该投资仅供参考;  
2) 运行成本的影响因素较多, 如人工价格、电价、不同厂家设备故障率、年运行时间等各不相同, 因此, 实际单位成本需根据工程的具体情况测算。

## 2 我国生物天然气市场前景

我国可用于生产生物天然气的生物质资源丰富, 原料市场供应潜力巨大。据统计, 我国每年产生约 10 亿吨鲜粪和 8 亿多吨农作物秸秆, 若将其未利用部分进行能源转化, 每年可生产约 600 亿立方米生物天然气<sup>[7]</sup>。另一方面, 我国对天然气的需求量较大, 给生物天然气的发展创造了良好的市场条件。2015 年, 我国天然气产量 1350 亿立方米, 同比增长 5.6%; 天然气进口量 614 亿立方米, 增长 6.3%; 天然气消费量 1932 亿立方米, 增长 5.7%<sup>[18]</sup>。天然气进口量占天然气消费量的比例达到 31.8%。如此大的市场需求将大力促进我国生物天然气的发展。但是, 在市场需求较大的背景下, 天然气的价格并没有出现持续上升的局面, 一定程度上制约了生物天然气产业的发展。2015 年 11 月, 国家发改委发出《关于降低非居民用天然气门站价格并进一步推进价格市场化改革的通知》(发改价格[2015]2688 号), 决定将非居民用气最高门站价格每千立方米降低 700 元, 降低后的门站价格作为基准门站价格, 供需双方可在上浮 20%, 下浮不限的范围内协商确定具体门站价格<sup>[18]</sup>。天然气门站价格的下降势必会影响终端销售价格, 在终端补贴及鼓励政策未出台之前, 生物天然气项目的经济性可能会下降, 进而影响整个产业的发展。

## 3 结语

近年来, 国家出台了多个利好政策, 促进生物天然气产业的发展, 但目前的政策多为建设环节补贴, 对终端产品利用的鼓励政策尚未出台。我国生物天然气领域应用较多的沼气提纯技术主要有胺洗法、水洗法、PSA 法和膜法。胺洗法和水洗法甲烷回收率高, 能耗低, 但需定期补充溶剂, 并对污水排放有

较高要求; PSA法和膜法集成度高, 运输安装简单。胺洗法和水洗法适用于规模较大的工程, 而膜法和PSA膜适用于中小规模的工程。在实际应用中, 生物天然气工程还需根据自身的特点选择合适的技术。我国生物天然气原料市场供应潜力巨大, 生物天然气市场需求量较大, 但近年来, 天然气市场价格的下跌幅一定程度上制约了生物天然气产业的发展。

#### 参考文献:

- [1] 国家能源局. 关于促进生物天然气产业化发展的指导意见(征求意见稿)[EB/OL]. <http://news.bjx.com.cn/html/20160905/769407.shtml>, 2016-09-05.
- [2] 邹雪娜, 褚立强, 徐徜徉. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离膜技术在沼气提纯中的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 43(5): 125-132.
- [3] 陈祥, 梁芳, 盛奎川, 等. 沼气净化提纯制取生物甲烷技术发展现状[J]. 农业工程, 2012, 2(7): 30-34.
- [4] Swedish standard. SS 15 54 38, Motor Fuels-Biogas as fuel for high-speed otto engines [S]. Sverige: Standardis-erings-Kommissionen, 1999.
- [5] 周磊. 车用沼气纯化装置试验研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2008.
- [6] 胡明成, 龙腾瑞, 李学军. 沼气脱硫技术研究新进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(1): 17-20.
- [7] Zhang Jia zhong, Ning Pin, Hao Jin ing. Study on liquid phase catalytic oxidation process of low concentration H<sub>2</sub>S. The 2nd Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment[M]. Kyoto: January, 2002: 273-278.
- [8] 黄新, 朱道平. 硫化氢脱除方法述评[J]. 化学工业与工程技术, 2004, 10(5): 47-49.
- [9] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes[J]. Biofuels Bioproducts and Biorefining—biof-pr, 2009, 3(1): 42-71.
- [10] 王钢, 王欣, 高德玉. 沼气生物脱硫技术研究[J]. 应用能源技术, 2008, 5: 33-35.
- [11] Kim I, J Son. Impact of COD/N/S ratio on denitrification by the mixed cultures of sulfater educing bacteria and sul-fur denitrifying bacteria[J]. Water science and technology, 2000, 42(3-4): 69-76.
- [12] Oh S E, Kim K S, Choi H C, et al. Kinetics and physio-logical characteristics of autotrophic denitrification by de-nitrifying sulfur bacteria[J]. Water science and technology, 2000, 42(3-4): 59-68.
- [13] 吴满昌, 孙可伟, 张海. 城市生活垃圾沼气的净化技术进展[J]. 现代化工, 2005, 85(1): 111-114.
- [14] 尹冰, 陈路明, 孔庆平. 车用沼气提纯净化工艺技术研究[J]. 现代化工, 2009, 29(11): 28-31.
- [15] 黎良新. 大中型沼气的沼气净化技术研究[D]. 广西: 广西大学, 2007.
- [16] 开梦丹, 冯连勇. 生物天然气: 新能源产业发展顶梁柱[EB/OL]. <http://news.cnpc.com.cn/system/2016/08/16/001605710.shtml>, 2016-08-16.
- [17] 国家发展与改革委员会. 2015年天然气运行简报[EB/OL]. <http://www.trqgy.cn/homeNews/201601/26088.html>, 2016-01-22.
- [18] 国家发展与改革委员会. 关于降低非居民用天然气门站价格并进一步推进价格市场化改革的通知[EB/OL]. [http://www.sdpc.gov.cn/gzdt/201511/t20151118\\_758904.html](http://www.sdpc.gov.cn/gzdt/201511/t20151118_758904.html), 2015-11-18.

作者简介: 韩雨雪, 山东建筑大学动力工程方向研究生。