

## Progress on biomethane production via biogas cleaning and upgrading

Gama YANG<sup>1,2</sup>, Tingzhen MU<sup>1</sup>, Maohua YANG<sup>1</sup>, Delu MIAO<sup>1</sup>, Xuhao ZHAO<sup>1</sup>, Bin TANG<sup>3</sup>,  
Jianmin XING<sup>1,2,3\*</sup>

1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Yabang Institute of Green Process and Advanced Materials Nanjing Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210047, China

**Abstract:** Biomethane is a kind of renewable fuel produced after the biogas is purified by desulfurization, decarbonization and dehydration. Its composition and calorific value are almost same as natural gas which means biomethane is a promising renewable energy to be used as vehicle fuel or injected to the natural gas grid. To enable the efficient use of biomethane in these applications the biogas must be cleaned and upgraded. Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> are necessary processes for the commercial utilization of biogas and a number of techniques for transformation of biogas to biomethane have been developed. In this review, the main desulfurization and decarbonization technologies for the production of biomethane were systematically reviewed with their upgrading efficiency, methane (CH<sub>4</sub>) loss, energy requirement, environmental effect, development and industrialization. The technologies for the removal of H<sub>2</sub>S discussed in this work including absorption (physical and chemical), adsorption and biodesulfurization. And the technologies for the removal of CO<sub>2</sub> including absorption (physical and chemical), pressure swing adsorption (PSA), membrane separation, cryogenic separation and the emerging biological methanation processes were discussed. Process flow and mechanism of each technology, as well as commercialization examples were introduced in detail with emphasizing their critical points and analyzing their advantages and deficiencies. Particularly, the review emphasized that biodesulfurization and biological methanation possess significant advantages over conventional physical/chemical technologies for biogas upgrading. Main advantages were that biotechnologies operated at normal temperatures and pressures, without the use of toxic complex chemicals, especially the biological removal of H<sub>2</sub>S in biogas had undergone a rapid development over the past 20 years and was nowadays commercially available and implemented in full scale facilities. The current challenges and future perspectives of biogas desulfurization and decarbonization processes were also discussed. Finally, the aim of the review was to provide process references for the research and industrial development of biomethane.

### Key learning points:

- (1) The main desulfurization and decarbonization technologies in the production process of biomethane were systematically reviewed with their principles and technological processes.
- (2) The key performance parameters of different technologies and their advantages and disadvantages were compared.
- (3) The current challenges and perspectives of biogas desulfurization and decarbonization processes were discussed.

**Key words:** biomethane; biogas upgrading; biogas cleaning; desulfurization; decarbonization

收稿: 2020-05-19, 修回: 2020-07-14, 网络发表: 2020-08-17, Received: 2020-05-19, Revised: 2020-07-14, Published online: 2020-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878307; 31800030; 31872633)

作者简介: 杨嘎玛(1995-), 男, 云南省丽江市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: yanggama@foxmail.com; 邢建民, 通讯联系人, E-mail: jmxing@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 杨嘎玛, 穆廷杭, 杨茂华, 等. 生物燃气净化提纯制备生物天然气技术研究进展. 过程工程学报, 2021, 21(6): 617-628.

Yang G M, Mu T Z, Yang M H, et al. Progress on biomethane production via biogas cleaning and upgrading (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(6): 617-628, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220154.

# 生物燃气净化提纯制备生物天然气技术研究进展

杨嘎玛<sup>1,2</sup>, 穆廷桢<sup>1</sup>, 杨茂华<sup>1</sup>, 苗得露<sup>1</sup>, 赵胥浩<sup>1</sup>, 唐斌<sup>3</sup>, 邢建民<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 雅邦绿色过程与新材料研究院南京有限公司, 江苏 南京 210047

**摘 要:** 生物天然气是由生物燃气经过脱硫、脱碳、脱水等工艺手段净化提纯后得到的一种可再生燃气, 其成分和热值与常规天然气无异, 是我国重点发展的生物能源。传统生物燃气中高含量的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  限制了其应用, 因此生物燃气净化提纯技术是生物天然气实现商业化生产的关键。本工作综述了国内外生物天然气制备过程中的脱硫和脱碳技术, 对各项技术的工艺流程、原理及工业化应用情况进行了详细介绍, 阐述了各技术的关键环节和优缺点, 指出了生物燃气净化提纯技术当前面临的挑战, 讨论了脱硫和脱碳技术未来的发展趋势, 旨在为生物天然气的研究和工业发展提供工艺参考。

**要 点:**

- (1) 归纳分析了生物天然气制备过程中各种脱硫和脱碳技术的原理、工艺流程及关键技术。
- (2) 对比了不同脱硫和脱碳技术的关键性能参数和各自的优缺点。
- (3) 指出了生物燃气脱硫脱碳技术当前面临的挑战, 展望了未来的发展方向。

**关键词:** 生物天然气; 生物燃气提纯; 生物燃气净化; 脱硫; 脱碳

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)06-0617-12

## 1 前 言

随着社会的发展和全球人口的增多, 人类对能源需求不断增长, 而传统不可再生化石能源日趋紧张。化石燃料燃烧产生的大量温室气体会造成地球环境恶化, 因此, 发展可再生能源技术尤为重要。在所有可再生能源中, 生物燃气作为重要的生物燃料已受到能源政策制定者、商业人员及研究人员的广泛关注<sup>[1]</sup>。经生物燃气提纯升级得到的生物天然气同时兼备显著的能源、生态及环保三重属性, 因此具有很好的利用前景。

生物燃气广义上包含沼气、生物质燃气、生物制氢等, 本工作中为由厌氧发酵产生的沼气, 以畜禽粪便、农作物秸秆、城镇生活垃圾、工业有机废弃物等有机质为原料厌氧发酵产生的燃料气体。生物燃气一般由体积分数为 50%~70% 的甲烷( $\text{CH}_4$ )和体积分数为 30%~50% 的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )组成,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的相对含量主要取决于有机质原料的性质和生物反应器体系的温度、pH 等参数。生物燃气生产过程中, 可通过调整多元混合原料的比例、厌氧发酵温度等对产气率和产气组成进行调控<sup>[2,3]</sup>。除了这两种气体外, 生物燃气还包含少量其他化合物, 如体积分数为 0%~3% 的  $\text{N}_2$ 、体积分数为 5%~10% 的  $\text{H}_2\text{O}$ 、体积分数为 0%~1% 的  $\text{O}_2$ 、质量浓度为 0.1~100

$\text{g/m}^3$  的  $\text{H}_2\text{S}$ 、质量浓度为 0~200  $\text{mg/m}^3$  的多炭烃、质量浓度为 0~41  $\text{mg/m}^3$  的硅氧烷及少量源自蛋白质物质或尿素水解的  $\text{NH}_3$ <sup>[4]</sup>。生物燃气的生产和利用至今已有 100 多年历史<sup>[5]</sup>, 但高含量的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等组分限制了其大规模商业化利用。因此, 必须对原始生物燃气进行升级, 得到  $\text{CH}_4$  含量更高的生物天然气(又称生物甲烷)。

生物天然气是生物燃气经净化提纯后得到的高燃值气体,  $\text{CH}_4$  体积浓度一般可达到 97%~99%, 与常规天然气无异<sup>[6]</sup>。原始生物燃气升级为生物天然气, 首先需要净化, 最主要的任务是脱除  $\text{H}_2\text{S}$ ; 其次, 净化后的生物燃气需进一步脱除  $\text{CO}_2$  以提高热值, 称为生物燃气提纯<sup>[7]</sup>。净化后的生物天然气在许多应用领域可替代传统天然气, 如工业用燃料、热力发电、车用燃料及接入天然气管网后作为户用燃料<sup>[4]</sup>。

生物天然气生产和利用最普遍的是欧洲国家, 其次美洲一些国家也在大规模应用。由图 1 可知<sup>[8]</sup>, 2015 年德国是拥有生物天然气制造装置数量最多的国家, 其次是瑞典和英国。我国很早就开始发展农村生物燃气工程, 据不完全统计, 截至 2016 年底, 我国年生产生物燃气能力约为 145 亿立方米<sup>[9]</sup>。但我国的生物天然气产业起步较晚, 生物天然气未得到充分利用。近年来, 随

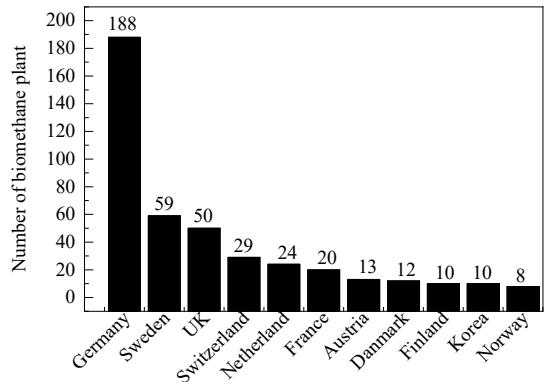


图 1 2015 年世界各国生物天然气制造装置分布<sup>[8]</sup>  
Fig.1 Location of existing biomethane equipment in the world in 2015<sup>[8]</sup>

着环境压力和能源需求不断增大,我国政府相继出台多项发展生物天然气利好政策,扶持规模化生物天然气工程建设。这些政策主要包括发展规划、行业标准、原料收集、技术方案、项目用地、产品税收、产品销售、工程建设补贴政策等<sup>[6]</sup>。农业是导致全球范围内温室气体排放增加的主要行业之一<sup>[10]</sup>,我国作为一个农业大国,有效地处理和利用农业固体废物,不仅能带来附加的经济效益,且能实现资源可持续利用。2019 年 12 月,国家发改委发布了《关于促进生物天然气产业化发展的指

导意见》,明确提出“以实现生物天然气工业化商业化可持续发展、形成绿色低碳清洁可再生燃气新兴工业为目标,将生物天然气纳入国家能源体系”。因此,生物天然气未来有很好的产业发展空间和市场空间。

2 生物燃气脱硫

H<sub>2</sub>S 是一种具有恶臭性气味的无色、剧毒、有腐蚀性的气体,我国职业卫生标准规定了工作环境中的 H<sub>2</sub>S 最大允许浓度为 10 mg/m<sup>3</sup> (GBZ 2.1-2007)。对于工艺设备, H<sub>2</sub>S 及其燃烧产物对管道设备、燃气发动机和热力系统都有腐蚀。因此,脱硫是生物燃气制取生物天然气的第 一步<sup>[11]</sup>。

根据脱硫工艺在生物燃气生产和净化工艺中的位置可分为原位脱硫和异位脱硫技术。原位脱硫是通过在发酵池中通入空气或添加 FeCl<sub>3</sub> 氧化去除 H<sub>2</sub>S。但原位脱硫后 H<sub>2</sub>S 含量仍较高,若通入空气还会引入 N<sub>2</sub> 等杂质,无法满足大规模商业化生产生物天然气的要求<sup>[12]</sup>。本工作主要讨论异位脱硫技术。该脱硫工艺可分为两大类: (1) 涉及物理化学反应的脱硫工艺(包括化学或物理反应吸收、化学或物理吸附); (2) 涉及生物过程的脱硫工艺(包括酸性脱硫、碱性脱硫、嗜盐嗜碱性脱硫)。表 1 总结了常见生物燃气脱硫工艺的优缺点<sup>[12]</sup>。

表 1 常见的生物燃气脱硫工艺优缺点比较<sup>[12]</sup>  
Table 1 Advantages and disadvantages of the most frequently used gas desulfurization technologies<sup>[12]</sup>

Technology	Advantage	Disadvantage
Adsorption: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and activated carbon	<ul style="list-style-type: none"><li>● High removal efficiency: &gt;99% by use Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li><li>● Easy in operation</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Expensive operation costs</li><li>● Risk of self-ignition of chips</li><li>● Sensitive to water</li><li>● Problem of adsorbent regeneration</li><li>● May cause secondary emissions</li></ul>
Absorption: Fe(OH) <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , Fe-EDTA, NaOH	<ul style="list-style-type: none"><li>● High removal efficiency: 95%~100%</li><li>● Small volume required</li><li>● Low CH<sub>4</sub> losses</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Expensive investment and operation costs</li><li>● Additional chemicals</li><li>● Difficult to regenerate of absorbent</li><li>● May cause secondary emissions</li></ul>
Biological: acidophilic, alkali resistance, haloalkaliphilic	<ul style="list-style-type: none"><li>● High removal efficiency: &gt;97% is possible</li><li>● Low operating and maintenance costs</li><li>● Normal temperature operation (28~35℃)</li><li>● Elemental sulfur can be reached</li><li>● Low CH<sub>4</sub> losses</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Must be guaranteeing biological activity by adjusting parameters (temperature, pH, nutrition)</li><li>● H<sub>2</sub>S mass transfer limitations</li><li>● Highly corrosive when use acidophilic microorganism (pH=2~3)</li></ul>

2.1 物理化学脱硫

化学吸收是脱除 H<sub>2</sub>S 最常用的方式,天然气工业近百年来一直依靠化学吸收法净化天然气,即使现在,这种分离技术仍主导着全球大多数酸性气体的分离<sup>[13]</sup>。与物理方法相比,化学吸收具有更快的吸收速率,化学吸收对原料气的组成也没有严苛的要求,在原料组分波动

的情况下脱除效果也很好。但化学吸收法难以实现吸收剂的再生,在消耗大量化学试剂的同时需要解决废液处理问题。因此,使用化学吸收进行脱硫的成本和环境代价较大。

吸附法是利用金属氧化物或活性炭等吸附剂对 H<sub>2</sub>S 选择性吸附,将其从生物燃气中去除。吸附剂再生过程

通常需空气吹洗,易生成单质硫,导致吸附剂活性位被占据。因此,吸附剂再生循环的次数受到限制<sup>[14]</sup>。

### 2.1.1 络合铁法脱硫

化学吸收法是脱除  $\text{H}_2\text{S}$  传统方式,常用的化学吸收剂有  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe-EDTA}$  和乙醇胺(MEA)等<sup>[11]</sup>。典型代表工艺是络合铁法脱硫。早在 1974 年,Philip 等<sup>[15]</sup>研究了关于  $\text{Fe}^{3+}$ 络合物与  $\text{H}_2\text{S}$  的氧化还原反应。1984 年,Neumann 等<sup>[16]</sup>进一步提出了络合铁脱硫和使用  $\text{O}_2$  对吸收剂进行再生的解决方案。

这一技术发展成为络合铁法脱硫技术,衍生出一系列以此为基础的脱硫工艺。如由美国 Filter 公司和 Merichem 公司联合开发的 LO-CAT 工艺、由 Shell 和 Dow 公司开发的 SulFerox 工艺及奥地利开发的 Sulfint 工艺等,这些技术本质上均属于络合铁脱硫技术,不同之处在于所使用的络合剂及工艺操作条件(如温度、pH 等),该类方法常用的络合剂有 EDTA 和 HEDTA。络合铁脱硫技术具有反应速率快、脱除率高、适应性强、处理量大等特点。

此外,还可利用胺醇、碱液、低温甲醇等对  $\text{H}_2\text{S}$  溶解度较高的溶液进行化学吸收或物理吸收,但  $\text{H}_2\text{S}$  被吸收后仍存在后续处理问题<sup>[17]</sup>。得益于现代生物技术的不断发展,碱液吸收法可结合后续讨论到的碱性生物脱硫技术,在脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的同时实现硫元素的回收。

### 2.1.2 氧化铁吸附脱硫

吸附法脱除  $\text{H}_2\text{S}$  是基于固体吸附剂选择性地将  $\text{H}_2\text{S}$  吸附到吸附剂表面,由于该方法不涉及液相,故也称为干法脱硫<sup>[18]</sup>。用于脱硫的吸附剂除了需对  $\text{H}_2\text{S}$  有较高的吸附选择性和吸附容量外,在极端酸性气体环境下的稳定性及性能和结构的可再生性对于延长吸附剂的寿命也很重要<sup>[13]</sup>。常用的吸附剂有活性炭、金属氧化物、金属有机骨架材料(MOFs)等。根据吸附剂表面分子与  $\text{H}_2\text{S}$  之间相互作用的不同,吸附法同样可分为物理吸附和化学吸附。

化学吸附常用金属氧化物作吸附剂,如  $\text{CuO}$ <sup>[19]</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>[20]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[21]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[22]</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>[23]</sup>等。用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为吸附剂进行吸附脱硫工艺在过去几年较流行<sup>[22,24]</sup>,是发展较早的化学吸附脱硫工艺,可实现吸附剂再生。但在实际应用中,每次吸附剂的再生率只有 33%,吸附剂的损耗仍较大<sup>[18]</sup>。同时,在工业化应用中,为防止生物燃气中水分凝结而减小吸附剂与气体的接触面积,吸附剂一般以木屑或赤泥(制铝工业固废)为载体使用,而吸附剂的再生过程是一个剧烈的放热过程,所以温度一旦控制不当,就有着火的危险<sup>[18]</sup>。

相比于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的高温操作条件,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  可在室温下对  $\text{H}_2\text{S}$  有很好的脱除效果<sup>[25,26]</sup>。但这三种吸附剂的再生性能差,且价格比  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  贵,从而影响了其商业化使用。物理吸附的吸附剂主要有活性炭、沸石等,但随着吸附技术的发展,这类吸附剂已不再是单纯的物理吸附剂。活性炭和沸石往往需用金属或金属氧化物等进行修饰<sup>[27-30]</sup>,以增加其吸附效果,所以在实际应用中物理吸附和化学吸附通常并存。物理吸附剂比化学吸附剂的结构更稳定,再生也更容易。但物理吸附剂的高吸附容量依赖于高比表面积,吸附  $\text{H}_2\text{S}$  后的再生与用空气进行吹洗进行  $\text{CO}_2$  的脱附不同,因为  $\text{H}_2\text{S}$  与空气中的  $\text{O}_2$  极易反应生成单质 S,产生硫堵塞现象使吸附剂失活。因此,一般需用惰性气体吹洗,使成本增加。

采用吸附法脱除  $\text{H}_2\text{S}$ ,一方面需考虑吸附剂的成本和性能(包括选择性、吸附容量和稳定性);另一方面还需考虑吸附剂的后处理问题,一旦处理不当,就会造成严重的环境污染。未来吸附法脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的研究关键是研发具备高效可再生性能的吸附剂。高昂的运行成本、吸附剂的频繁更换及吸附剂的后处理等问题均限制了吸附法在气体脱硫中的大规模应用。

## 2.2 微生物脱硫

微生物脱硫是利用硫氧化菌对硫化物的氧化作用,将  $\text{H}_2\text{S}$  转化为硫单质。根据所用菌种适宜生长环境的差异,微生物脱硫可分为嗜酸性微生物脱硫、耐碱性微生物脱硫和嗜盐嗜碱微生物脱硫工艺。

微生物脱硫工艺如图 2 所示,一般由以下三个过程组成:(1) 将  $\text{H}_2\text{S}$  气体吸收至溶液中形成硫化物;(2) 硫化物被硫氧化菌转化为非挥发性物质,如元素硫和硫酸盐<sup>[31]</sup>;(3) 硫颗粒分离。

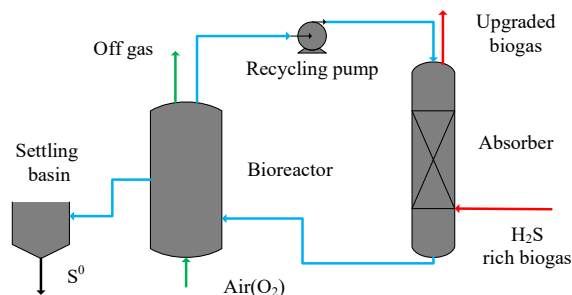


图 2 生物脱硫工艺流程简图  
Fig.2 Process flow chart of biodesulfurization

微生物硫氧化过程中的产物包含单质 S,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  等产物,其中的单质 S 是最具回收和利用价值的产物。单质硫的选择性受生物反应器内氧气供给量、吸收剂 pH、菌种特性等参数的影响。因此,为提高单质硫的选

择性,首先,可采用好氧硫氧化微生物反应器与厌氧硫酸盐还原反应器偶联工艺<sup>[32-34]</sup>。其次,伴随现代生物技术的发展,对硫氧化菌进行基因水平的修饰也可使脱硫菌种具备更好的性能<sup>[35]</sup>。

脱硫菌种和生物反应器是生物脱硫的两个核心。微生物脱硫工艺未来的研究和发展重点可概括为以下几方面:(1)结合基因工程等现代生物技术,筛选和培养耐受性更强、单质硫选择性更高的脱硫菌种。目前工业化应用的菌种主要有氧化亚铁硫杆菌和脱氮硫杆菌,这些菌种适宜的生长环境以酸性或中碱性为主。而嗜盐嗜碱硫杆菌具有更高的耐受性,更适合酸性含硫气体和液体的脱硫;(2)优化工艺系统,调控脱硫过程及工艺参数可提高脱硫效率<sup>[36]</sup>,包括开发脱除效率高、运行稳定、成本低的生物反应器,实现更高的脱除效率和更高的单质硫选择性;(3)根据具体情况,设计生物脱硫与传统物理化学脱硫的组合工艺,实现高效脱硫。

与物理、化学方法相比,生物脱硫技术具有脱硫效率高、运行成本低、化学品消耗少、无二次污染、处理条件温和、绿色环保等特点,同时生物脱硫的产物主要是生物硫单质,生物硫磺具有很好的亲水性、颗粒小,在肥料、农药等领域具有应用价值。因而生物脱硫技术更符合绿色经济发展要求,已经得到全面应用<sup>[37]</sup>。

### 2.2.1 嗜酸微生物脱硫

Bio-SR 生物脱硫技术是酸性脱硫工艺的典型代表,该工艺是由日本钢管公司京滨制作所于 1984 年开发,使用氧化亚铁硫杆菌(*T. ferrooxidans*, *T.F*)。Bio-SR 生物脱硫技术主要经历两个过程:(1)  $H_2S$  首先在吸收塔内被  $Fe_2(SO_4)_3$  溶液吸收,  $H_2S$  被氧化为单质硫,  $Fe^{3+}$  被还原为  $Fe^{2+}$ ;(2) 反应后的溶液进入生物反应器,利用氧化亚铁硫杆菌的氧化作用,将  $Fe^{2+}$  氧化再生为  $Fe^{3+}$ ,实现间接氧化作用。

该工艺的主要工艺参数是停留时间、吸收剂 pH 及吸收塔内的气液比。该工艺主要的问题是所用吸收剂的 pH 在 2~3 之间,强酸性对设备的腐蚀性较严重。其次, Bio-SR 实质上是一种间接生物氧化工艺,产生的硫磺是化学硫磺,易发生硫堵和结块现象。因此嗜酸性微生物脱硫推广速度相对较缓慢,相比之下,碱性生物脱硫得到了更广泛的应用。

### 2.2.2 耐碱微生物脱硫

由荷兰 Paques 公司开发的 Thiopaq 生物脱硫技术在过去广泛应用于含硫气体脱硫,该工艺于 1993 年在荷兰开始应用于生物燃气脱硫,现已在世界范围内推广应用。1996 年,美国 Shell 石油公司与 Paques 合作研发

了 Shell-Paques 生物脱硫工艺,该工艺是 Thiopaq 技术的扩展。两者均使用以脱氮硫杆菌(*T. denitrificans*, *T.D*)为主的混合菌群,主要区别在于操作条件、工艺设备及工艺流程等方面<sup>[38]</sup>。其中, Thiopaq 主要应用于含工业硫废水及低压含硫气体处理;而 Shell-Paques 工艺则可应用于高压天然气脱硫。

Shell-Paques/Thiopaq 工艺被视为是过去工业化应用最成功的生物脱硫技术。该工艺主要包括两个过程:(1)  $H_2S$  被碳酸钠碱液吸收形成  $HS^-$ ;(2) 富含硫化物的吸收剂进入生物反应器,在微曝气的状态下利用脱氮硫杆菌的氧化作用将硫化物氧化为硫单质。

与嗜酸性工艺相比,该工艺所用的吸收剂 pH 控制在 8.5~9.3,可在一定程度上加快吸收剂和  $H_2S$  传质速率。同时,该工艺产生的生物硫单质的亲水性好、流动性强,还可防止硫堵现象的发生。

### 2.2.3 嗜盐嗜碱微生物脱硫

嗜盐嗜碱硫氧化菌是一类适宜生长在高 pH 值和高盐度环境下的极端微生物。研究<sup>[39]</sup>表明,气液传质速率是生物脱硫工艺的速率控制步骤。溶液的 pH 值对于液体与  $H_2S$  的气液传质过程非常重要,特别是当原料气中  $H_2S$  含量较低且气体流量较高时,低 pH 值下的气液传质速率限制会更明显<sup>[40]</sup>。而嗜盐嗜碱硫氧化菌的应用很好地解决了这些问题。

嗜盐嗜碱菌的 pH 值适应范围一般为 7~12,最佳 pH 值为 9.5~10,一些嗜盐嗜碱硫氧化菌的最大耐受  $Na^+$  浓度超过 4.0 mol/L, pH 耐受性最高可达 12,大大提升了生物脱硫效率<sup>[41]</sup>。表 2 列出了嗜盐嗜碱生物脱硫过程中进行的主要反应步骤及其作用类型<sup>[32]</sup>。

在已发现的嗜盐嗜碱微生物中, *Thioalkalivibrio* 是发现细菌种类最多的一个属,研究较多的是该属中的 *Thioalkalivibrio versutus* (*T. versutus*) 菌种。*T. versutus* 是一种革兰氏阴性、嗜盐、嗜碱、自养型硫氧化细菌,可将硫化物、硫代硫酸盐等低价硫化合物氧化为单质硫,并利用气体中的  $CO_2$  作为碳源生长<sup>[35,42]</sup>。Van 等<sup>[43]</sup>利用嗜盐嗜碱性微生物 *Thioalkalivibrio* 和 *Thioalkalimicrobium* 进行了生物脱硫的研究,在 pH=10 及  $O_2/H_2S$  体积比为 0.65 的条件下, S 单质选择性为  $(83\pm0.7)\%$ 。Sharshar 等<sup>[42]</sup>采用分批补料策略,优化诱导条件,利用基因组编辑技术使 *T. versutus* 的最高生长速率提高了 1.6 倍, 600 nm 下的吸光度( $OD_{600}$  值)提高了 9 倍。该策略还使单质硫的收率提高了 2.7 倍,单质硫颗粒直径增大 1.5 倍。Mu 等<sup>[44]</sup>利用嗜盐嗜碱性硫酸盐还原菌在连续生物反应器内处理高浓度硫酸盐废水,反应



表 2 嗜盐嗜碱微生物脱硫过程中的主要生物与化学转化步骤<sup>[32]</sup>

Table 2 Major biological and chemical conversion steps in the haloalkaliphilic biological desulfurization process<sup>[32]</sup>

Number	Reaction equation	Description of the reaction
1	$\text{HS}^- + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/8\text{S}_8 + \text{OH}^-$	Biological sulfide oxidation
2	$1/8\text{S}_8 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Biological sulfur oxidation
3	$\text{HS}^- + \text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	Chemical sulfide oxidation
4	$1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Biological thiosulfate oxidation
5	$\text{HS}^- + \text{S}_{x-1} \rightleftharpoons \text{S}_x^{2-} + \text{H}^+$	Chemical polysulfide formation

器连续运行 72 d，在进料 Na<sup>+</sup>浓度 1.0 mol/L 和 pH=9.5 条件下，硫酸盐脱除率最高为 70%。另外，采用好氧硫氧化反应器与厌氧硫酸盐还原反应器偶联技术，利用嗜盐嗜碱多能硫碱弧菌 *T. versutus* SOB306 处理高硫酸盐废水，在实验操作条件下，硫化物脱除率可达 100%，单质硫平均产率为(79.1±1.3)%<sup>[42]</sup>，表明好氧-厌氧偶联脱硫系统具有独特的优势。

传统碱性脱硫工艺，不仅气液传质速率有限，且在处理高盐度或长期运行后盐度升高的原料时，细菌生长往往受到抑制，从而影响脱硫效果。嗜盐嗜碱生物脱硫工艺具有菌种耐受性强、脱除效率高、操作简单等优势，很大程度上扩展了生物脱硫技术的适用范围。

3 生物燃气脱硫

生物燃气中高含量的 CO<sub>2</sub> 限制了其商业用途，因此在规模化应用前必须进行提纯<sup>[45]</sup>。脱除 CO<sub>2</sub> 是生物燃气提纯的主要任务，目的是提高生物天然气的热值。通常的做法是运用脱碳技术直接将 CO<sub>2</sub> 从气体中分离出来，但也有研究<sup>[46]</sup>通过加入 H<sub>2</sub> 与生物燃气中的 CO<sub>2</sub> 反应将其转化为 CH<sub>4</sub>，提高生物天然气中 CH<sub>4</sub> 含量。目前主要的脱碳技术可分为用液体进行物理化学吸收、变压吸附到固体表面、膜分离及甲烷化反应<sup>[11]</sup>。

尽管目前已成熟的脱碳技术较多，但最关键的是结合项目具体情况选择最佳的脱碳工艺，主要考虑对产品的纯度要求、系统阻力、环境影响、造价和运营成本等因素<sup>[47]</sup>。

3.1 物理化学吸收

物理化学吸收法的原理是根据不同气体组分在吸收剂中的溶解度不同进行气体分离，可分为物理吸收和化学吸收，其中物理吸收工艺有高压水洗法和有机溶剂吸收法；化学吸收工艺主要有胺洗法。

3.1.1 高压水洗法

高压水洗法是生物燃气提纯工艺中最常用且目前最完善的工艺技术，水洗法的工作原理是常温下 CO<sub>2</sub> 在水中溶解度远高于 CH<sub>4</sub>，为 CH<sub>4</sub> 的 26 倍<sup>[4]</sup>。这一物理吸收过程遵循亨利定律，因此也较容易通过降压进行

CO<sub>2</sub> 解吸。该方法同时也可脱除 H<sub>2</sub>S，但主要问题是当气体中 H<sub>2</sub>S 浓度较高时，会产生大量酸性废水。其次，解吸过程除了降低压力，往往还要进行空气吹洗，如果气体中 H<sub>2</sub>S 浓度较高也会造成空气污染。因此，当气体中的 H<sub>2</sub>S 浓度较高时，在水洗前必须预先去除 H<sub>2</sub>S<sup>[48]</sup>。

高压水洗法工艺如图 3 所示。脱硫后的生物燃气先经过压缩机和换热器，压力达 1~2 MPa，温度约 40℃ 的气体通入水洗塔底，水由塔顶通入在吸收塔内与气体进行逆流接触。由塔顶出来的提纯气体需进入干燥单元进行干燥后得到生物天然气产品。饱和后的吸收剂中除含 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 外，还会溶解一部分 CH<sub>4</sub>，因此由塔底出来的水首先经过闪蒸罐回流部分气体，然后水相进入解吸塔塔顶，在解吸塔内经空气吹洗再生，解析塔内操作压力为 0.25~0.35 MPa，气体由解吸塔顶部排放，底部再生后的水循环到吸收塔利用。

尽管水洗法工艺成熟，不需投入化学试剂，且甲烷回收率较高(>95%)，但投资成本和运营成本仍很高，水再生过程中耗能较高。如何实现水的高效再生、处理大量废水是水洗法面临的问题。

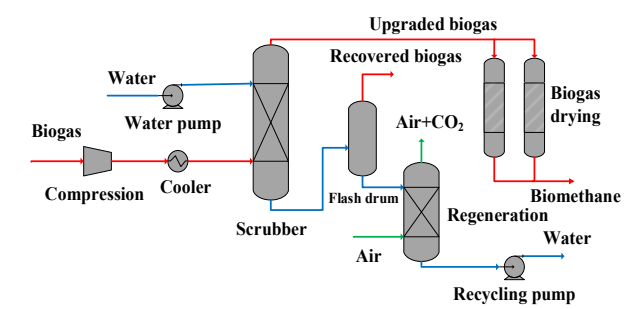


图 3 水洗法工艺流程简图  
Fig.3 Process flow chart of water scrubbing

3.1.2 有机溶剂吸收法

有机溶剂吸收法的基本原理与高压水洗法相同，均属于物理吸收法，只是用有机溶剂替代水作为吸收剂。常用的吸收剂有甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和聚乙二醇醚(PEG)<sup>[49]</sup>。Selexol® 和 Genosorb® 是已商业化的两种吸收剂产品，均使用了聚乙二醇醚(PEG)。相

比于水洗法, 有机溶剂吸收速率快,  $\text{CO}_2$  溶解度高, 尤其是 Selexol<sup>®</sup> 对  $\text{CO}_2$  的溶解度是水的 3 倍, 可减少吸收剂的用量, 同时也可缩小吸收塔规模<sup>[4]</sup>。

生物燃气在通入吸收塔之前, 首先通过压缩机达 0.6~0.8 MPa 的高压并冷却, 然后原料气从吸收塔塔底进入; 吸收剂也需先经换热器冷却至约 20 °C 再从吸收塔塔顶通入, 在塔内与气体进行逆流接触。饱和后的吸收剂在进入解吸塔之前将溶剂进一步加热至约 80 °C, 并将压力降至 0.1 MPa 后进入解吸塔塔顶, 再生的吸收剂进行循环使用。

尽管就  $\text{CO}_2$  分离而言, 该方法效率高于水洗法, 但溶剂再生需要更多能量。且有机溶剂的成本明显高于水<sup>[49]</sup>。此外,  $\text{H}_2\text{S}$  在 Selexol<sup>®</sup> 中的溶解度远高于  $\text{CO}_2$ , 所以同样需要在进入吸收单元之前尽可能脱除  $\text{H}_2\text{S}$ 。

### 3.1.3 胺吸收法

胺吸收工艺属于化学吸收法, 其吸收过程涉及可逆化学反应, 常用的吸收剂有乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺等。与  $\text{CO}_2$  在水中溶解不同的是,  $\text{CO}_2$  在胺溶剂中的溶解过程同时涉及化学吸收和物理吸收, 溶解度先随温度升高而增加, 达一定温度后随温度升高而降低, 该吸收为放热过程<sup>[49]</sup>。胺吸收法具有极好的吸收效果, 经过胺吸收后的生物天然气中  $\text{CH}_4$  浓度高达 99%, 胺吸收法可同时将  $\text{H}_2\text{S}$  完全吸收。胺吸收法的缺点是能耗很高, 溶剂具有腐蚀性和挥发性, 不仅容易污染环境, 且溶剂损耗也较严重<sup>[4]</sup>。

胺吸收工艺(图 4)与物理吸收法相似, 主要包括吸收塔和再生塔。脱硫后的生物燃气先经过压缩机和换热器, 压力达 0.2~0.8 MPa、温度达 50 °C 后再从吸收塔塔顶进入, 气体与胺溶液在吸收塔内逆流接触,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  在吸收塔中与胺溶液反应被吸收。提纯后的生物天然气从塔顶离开进入下一单元。从吸收塔塔底出来的溶剂经换热器升温后在再生塔中进行再生, 再生塔内需维持 120~170 °C 的温度以破坏吸收过程后形成的化学键实现  $\text{CO}_2$  的解吸, 再生后的胺溶液回收吸收塔循环利用。

胺吸收法工艺面临的挑战是再生过程中的高热负荷及胺类溶剂的腐蚀性和挥发性<sup>[50]</sup>。与胺溶液相比, 目前处于研究中的无机盐溶液在某些方面更适合作为化学吸收剂<sup>[51]</sup>。无机盐溶剂通常是一些碱性溶液[如 NaOH 溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液等], 但目前还没有工业化应用实例报道。Tao 等<sup>[52]</sup>以胺和乙醇混合试剂(不含水)作为吸收剂吸收  $\text{CO}_2$ , 结果表明, 与传统胺吸收工艺相比, 采用新型吸收剂可使再生过程的能量消耗降低 20% 以上。李虎等<sup>[53]</sup>研究了 4 种双组分混合有机胺溶液吸收生物燃

气中  $\text{CO}_2$  的传质性能, 在其研究体系中, 以二乙醇胺(DEA)为基础溶剂、乙烯四胺(TETA)为添加剂的二元混合胺溶液获得了最佳的传质效果。

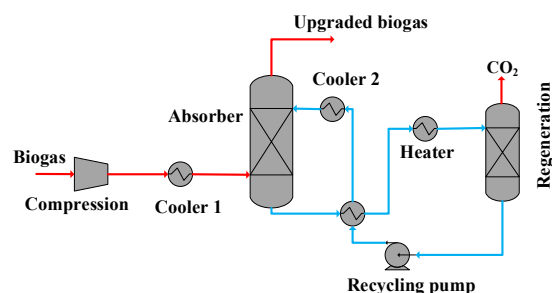


图 4 胺吸收法工艺流程简图

Fig.4 Process flow chart of amine scrubbing

### 3.2 变压吸附法

变压吸附法(Pressure Swing Adsorption, PSA)的原理是利用高压下吸附剂对不同气体组分吸附能力的差异实现生物燃气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的分离。吸附剂的优选是变压吸附技术的关键, 选择适当的吸附剂甚至可在一定程度上实现同时脱除  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 吸附剂优选的主要目标是获得高  $\text{CO}_2$  选择性的吸附剂, 常用的吸附剂有活性炭、沸石(4A, 5A, 13X)和其他具有高比表面积的材料。良好的吸附剂材料需要具备以下特性<sup>[49]</sup>: (1) 吸附剂表面呈碱性, 利于酸性气体  $\text{CO}_2$  的吸附; (2) 应对吸附剂孔道进行修饰, 使  $\text{CO}_2$ (分子直径 0.34 nm)易吸附, 而相对较大的  $\text{CH}_4$  分子(分子直径 0.38 nm)可通过; (3) 易再生和脱附, 能量需求低; (4) 具备良好的耐湿性能。

变压吸附工艺(图 5)通常可分为加压、吸附、减压、解吸四个阶段<sup>[54]</sup>, 原料气首先经过压缩压力达 0.4~1 MPa, 注入吸附柱后吸附剂材料将选择性地吸附  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等组分。在实际应用中, 为使生产连续运行, 通常使用多个(3~6 个)吸附塔并联运行<sup>[1]</sup>。当某一个吸附塔饱和和吸附后, 需通过减压脱附使吸附剂再生, 吸附剂再生过程中往往需要进行空气吹洗。变压吸附工艺最终的甲烷回收率为 95%~99%<sup>[55]</sup>。

变压吸附工艺在生物燃气脱碳中得到广泛的工业化应用。2013 年, 瑞典 55 套提纯装置中, 有 8 套采用变压吸附技术<sup>[54]</sup>。Carbotech, Acriona, Cirmac, Gasrec, Xebec Inc 和 Guild Associates 等几个知名公司均采用变压吸附技术, 开发并商业化应用了许多变压吸附技术, 处理能力涵盖生物燃气流量范围为 10~10000  $\text{m}^3/\text{h}$ <sup>[49]</sup>。变压吸附工艺的优势在于该工艺不需提供热量, 但加压吸附过程中需相对较高的压力, 因此运行过程中产生大

量的电力消耗,根据采用 PSA 技术的生产厂的情况,采用 PSA 工艺处理  $1 \text{ m}^3$  生物燃气所消耗的电能为  $0.2\sim 0.3 \text{ kWh}^{[54]}$ 。

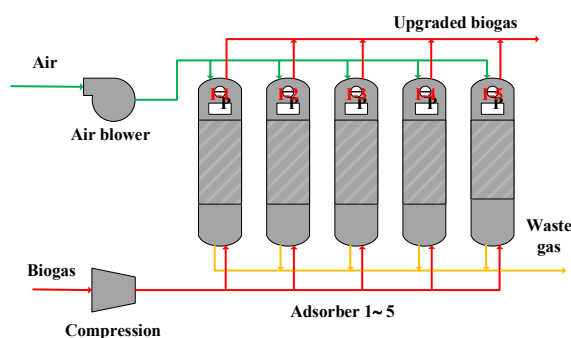


图 5 变压吸附工艺流程简图

Fig.5 Process flow chart of pressure swing adsorption

### 3.3 膜分离法

膜分离脱除  $\text{CO}_2$  是利用膜的渗透选择性,在压力差(或浓度差、温度差)下实现气体的分离。基于相对渗透率,分子越小,越易透过膜。生物燃气中所含不同组分的渗透率由小到大顺序为  $\text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{H}_2\text{S} < \text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 。膜分离的核心问题是选择高性能的膜,理想的膜应具有较大的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  渗透率差异,最大程度上减少  $\text{CH}_4$  损失<sup>[4]</sup>。常用于生物燃气提纯的分离膜有聚合膜、无机膜和混合基质膜,其中商业化应用最多的是聚合膜,常用的有聚砜(PSF)、聚酰亚胺(PI)、聚碳酸酯(PC)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和醋酸纤维素(CA)等<sup>[49]</sup>。根据分离介质的不同,膜分离可分为干法(气/气分离)或湿法(气/液分离)技术<sup>[4]</sup>。

干法膜分离技术在  $0.5\sim 3.6 \text{ MPa}$  下进行,具体压力由特定工艺参数决定,依靠膜的渗透选择性和高压下膜两侧浓度差实现分离,甲烷回收率可达  $95\%\sim 98\%^{[56,57]}$ 。典型膜分离流程如图 6 所示。

湿法膜分离与干法膜分离的主要区别在于前者采用的是疏水性膜,湿法膜分离将膜分离和吸收法的优点结合在一起。在气体和液体之间用膜分隔后进行逆流操

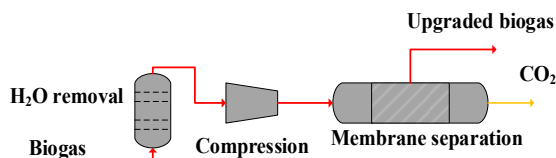


图 6 典型膜分离工艺流程简图

Fig.6 Schematic diagram of typical membrane separation process

作,进料气中的  $\text{CO}_2$  选择性透过膜扩散到吸收液中,然后对吸收液进行再生利用。湿法膜分离技术的优点是加快  $\text{CO}_2$  分离的同时,可保持很低的  $\text{CH}_4$  损失率,缺点在于膜的成本高、寿命短<sup>[8]</sup>。Fan 等<sup>[58]</sup>研发了一种用于分离  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的新型共价有机骨架膜 ACOF-1,该膜对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性高达 86.3,膜的孔径约为  $0.94 \text{ nm}$ ,  $\text{CO}_2$  渗透率达  $9.9 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,长期运行稳定。Chen 等<sup>[55]</sup>发现使用多级膜工艺分离生物燃气中的  $\text{CO}_2$  可实现高达 99.5%的甲烷回收率。

生物燃气中的  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等组分会影响膜的分离性能,因此在实际应用中为避免分离膜被腐蚀和污染从而对膜的分离性能产生负面影响,必须先进行净化除去  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和气溶胶等组分之后,才能进行膜分离操作。膜分离工艺应用于生物燃气提纯的关键任务可总结为两点:(1) 开发高性能的分离膜,包括高渗透性和选择性、热稳定性、耐用性等;(2) 深入探索生物燃气提纯膜分离工艺,发展更经济的多级膜工艺,降低能耗和运行成本。几种常用的多级膜工艺单元如图 7 所示。

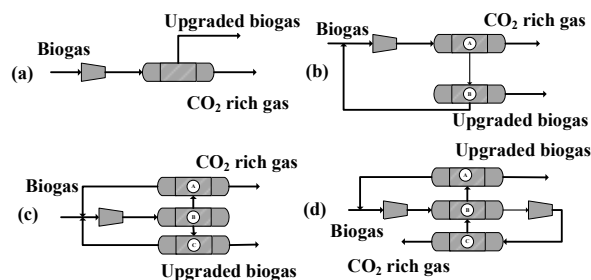


图 7 常见的膜分离工艺单元模型<sup>[4,53]</sup>

Fig.7 Common unit models of membrane separation process<sup>[4,53]</sup>

### 3.4 低温分离法

低温分离法是根据不同气体组分在不同温度和压力下液化或固化的原理,通过逐级降低原料气温度进行分离的一项技术,在降温过程中将液化的  $\text{CH}_4$  与  $\text{CO}_2$  和其余成分分开<sup>[59]</sup>。 $\text{CH}_4$  在 1 个大气压下的液化温度为  $-161.5^\circ\text{C}$ ,远低于  $\text{CO}_2$  ( $-78.2^\circ\text{C}$ ),因此可通过液化将  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  分离。该方法主要用于生产液化生物天然气 (LNG)<sup>[60]</sup>。

低温分离工艺(图 8)去除  $\text{CO}_2$  最简单方法是采用  $1 \text{ MPa}$  的恒定压力<sup>[61]</sup>,经三级降温:首先将气体冷却至  $-25^\circ\text{C}$ ,主要分离  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和硅氧烷;然后再次降温至  $-55^\circ\text{C}$  以液化部分  $\text{CO}_2$ ,这部分液化的  $\text{CO}_2$  可作为高纯度副产品出售;最后再次降温至  $-85^\circ\text{C}$ ,此时将剩余  $\text{CO}_2$  以固态形式分离。另一种常用的低温分离  $\text{CO}_2$  的方法是先对气体初步除水,然后进行高达  $5\sim 8 \text{ MPa}$  的多级压



缩，可使操作温度保持在 $-45\sim-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  [62,63]。

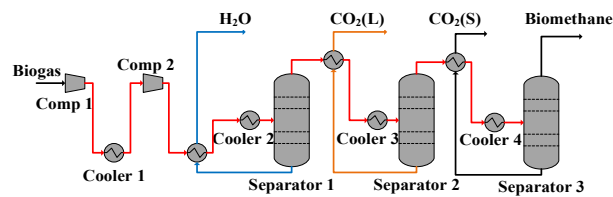


图 8 低温分离工艺流程简图  
Fig.8 Process flow chart of cryogenic separation

由于低温分离技术需对气体进行多级压缩，压缩步骤将消耗大量的机械能，同时为防止固化后的  $\text{CO}_2$  升华也需要消耗一部分能量 [64]。目前低温分离工艺处在研究阶段，商业化应用还较少 [61]。但由于低温分离工艺具有不需任何热量供应、不需要化学试剂以避免二次污染等优势，近年来关于该技术的研 究逐渐增多，并开发了一些新方法以实现成本最小化。Pellegrini 等 [64] 通过工艺模拟，在相同  $\text{CH}_4$  产量下，对采用二级压缩的低温分离技术和胺吸收法的能耗进行比较，得出低温分离工艺消耗的能量更低。

3.5 新型生物脱碳技术

上述传统的物理化学脱碳技术是目前工业上使用的主要技术。但脱碳材料昂贵、高能耗和化学试剂投入等造成的高成本一直是这类生物燃气提纯技术面临的问题 [59]，同时物理化学方法无法对  $\text{CO}_2$  进行高值化利用。在这种情况下，生物脱碳技术被视为是从根本上减少  $\text{CO}_2$  直接排放的解决方案 [7]。

$\text{CO}_2$  生物甲烷化技术是通过在反应器中添加  $\text{H}_2$ ，利用氢营养型产甲烷菌将  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{CH}_4$  [45]。该过程可在

发酵池中(原位)进行，也可在发酵池后(异位)的相邻反应器内进行，所以可将生物甲烷化技术分为原位生物脱碳、异位生物脱碳和混合生物脱碳技术三种。原位脱碳技术因为发酵池中固有细菌和有机质，所以只需要向发酵池内提供外源  $\text{H}_2$ ；而异位脱碳技术除提供  $\text{H}_2$  外还需要保证产甲烷菌、菌种所必须的营养素 [4,65]。混合生物脱碳技术是在原位进行初步脱碳，然后再进行异位精度脱碳。甲烷化过程中所需的  $\text{H}_2$  可由过剩的风能、太阳能产生的电能进行电解水产生。据报道，在欧洲某国家超过 26% 的风能存在阶段性过剩现象，这部分电能被用于电解水 [46]。 $\text{CO}_2$  生物甲烷化技术已经成功应用于一些小型发酵池中，结果表明发酵池中固有的微生物群落易消耗  $\text{H}_2$  [66,67]。用该技术提纯后的生物燃气  $\text{CH}_4$  体积浓度可达 98%，符合天然气使用标准 [66]。

生物脱碳相较于传统脱碳技术具有以下优点：能耗低，无  $\text{CH}_4$  损耗和排放，环境友好；可将过剩的电能转化为  $\text{CH}_4$ ，实现能量储存。但生物脱碳技术也面临着一些挑战：(1)  $\text{H}_2$  与液体的气液传质速率较低，限制了产甲烷菌的利用能力 [46,68]；(2) 生物燃气发酵池中的正常 pH 一般在 6.5~8.5 之间，pH 值为 7~8 时最适宜生产甲烷 [69,70]。但加入  $\text{H}_2$  会抑制发酵池中脂肪酸的降解，导致脂肪酸累积，改变发酵池中适宜的 pH 值 [68,71]；(3)  $\text{CO}_2$  生物甲烷化技术中氢源的获取，需建立在风能、太阳能等可再生能源发电电解制氢的基础上才能使  $\text{CO}_2$  生物甲烷化技术具有良好经济性。而风能、太阳能会因季节、气候等影响间歇性供能，因此  $\text{CO}_2$  生物甲烷化技术的工业应用需要良好的储能技术支撑。

针对以上脱碳工艺，表 3 对比了常见的生物燃气脱碳工艺关键参数。

表 3 常见的生物燃气脱碳工艺关键参数比较  
Table 3 Comparison of key parameters of different biogas decarburization technologies

Technology	$\text{CH}_4$ content/%	$\text{CH}_4$ loss/%	Power demand/ ( $\text{kWh}/\text{m}^3$ )	Operation pressure/MPa	Operation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Treatment capacity/( $\text{m}^3/\text{h}$ )	Reference
Water scrubbing	>95	<2	0.22~0.5	1~2	<40	300~1400	[4, 11, 12, 57, 72]
Organic scrubbing	95~99	<2	0.10~0.33	0.6~0.8	55~80	250~2800	[12, 48, 57, 72]
Chemical absorption	97~99	0.1	0.05~0.18	0.2~0.8	120~170	250~2000	[11, 57, 72]
PSA	95~98	<5	0.20~0.30	0.4~1	—	350~2800	[12, 54, 55, 57, 59]
Membrane separation	>96	2~5	0.18~0.35	0.5~3.6	—	250~750	[11, 12, 56, 57, 72]
Cryogenic	90~98	2	0.18~0.25	1~8	-45~85	—	[12, 57, 61, 62, 72]

4 结语与展望

生物天然气是一种清洁可再生能源，将生物天然气进行规模化应用并将其纳入国家能源体系的长远规划对传统生物燃气的质量提出了更高的要求。脱硫和脱碳

是生物燃气净化提纯制备生物天然气过程中最关键的步骤和主要任务。生物燃气脱硫和脱碳工艺目前已经有许多工业应用实例，但仍存在许多问题，如现有工艺普遍成本偏高、部分传统工艺存在二次污染、缺乏高效的工艺集成系统、对新型微生物脱硫和新型  $\text{CO}_2$  生物甲烷

化技术的生化反应机理和途径了解不透彻等。面对这些问题,建议今后的研究把握以下几点:

### (1) 开展新型微生物脱硫技术的研究和应用

微生物脱硫技术相比于传统物理化学脱硫方法具有高效低成本、无二次污染、处理条件温和、绿色环保等特点。微生物脱硫技术在过去几十年得到了迅猛发展,占据了一部分工业应用市场且显示出很好的脱硫性能,是生物燃气脱硫工艺中极具潜力的发展方向。微生物脱硫是一个复杂的生化反应过程,未来需更深入研究以明确微生物脱硫机理,利用基因组编辑等技术筛选和培养更高效和更具耐受性的菌种,提高脱硫效率和单质硫选择性。同时,微生物脱硫技术的工业化应用还需要高效的生物反应器及有效的过程控制策略。

### (2) CO<sub>2</sub> 生物甲烷化技术是具有独特潜力的生物燃气脱碳技术

从目前来看,变压吸附、膜分离等物理化学方法技术较成熟,是目前工业上的主要选择。但从长远看,在全球大规模利用可再生能源的趋势下,CO<sub>2</sub>生物甲烷化技术可能是未来更环保、更经济的脱碳技术,其优势在于可在常温常压下进行操作,不需要化学试剂,可对CO<sub>2</sub>进行高值化利用。但CO<sub>2</sub>生物甲烷化技术目前主要处于研究阶段,需进一步解析甲烷化过程中的微生物菌群和优化生化反应过程,实现稳定可控的CO<sub>2</sub>转化。

### (3) 生物燃气净化提纯系统设计和优化

不同的脱硫和脱碳工艺路径孰优孰劣,须放在整合的系统中评价。生物天然气的工业化生产是一个具有多个单元步骤的系统,目前的研究主要集中在对各种脱硫或脱碳的单独研究,缺少对于生物燃气净化提纯系统的集成设计和优化。系统的设计、优化及对整合系统的评价有助于更好地推动生物天然气产业化建设。

## 参考文献

- [1] Qyyum M A, Haider J, Qadeer K, et al. Biogas to liquefied biomethane: assessment of 3P's—production, processing, and prospects [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109561–109581.
- [2] 牛红志, 李连华, 孔晓英, 等. 三种能源草厌氧发酵制备生物燃气初步研究 [J]. *新能源进展*, 2015, 3(3): 191–196.  
Niu H Z, Li L H, Kong X Y, et al. Study on anaerobic digestion performance of three kinds of perennial energy grasses from south China area [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2015, 3(3): 191–196.
- [3] 李东, 叶景清, 王世光, 等. 稻草与猪粪连续混合厌氧消化制备生物燃气研究 [J]. *太阳能学报*, 2014, 35(10): 1850–1856.  
Li D, Ye J Q, Wang S G, et al. Continuous anaerobic co-digestion of rice straw and swine manure [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2014, 35(10): 1850–1856.
- [4] Angelidaki I, Treu L, Tsapekos P, et al. Biogas upgrading and utilization: current status and perspectives [J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(2): 452–466.
- [5] Chen Y, Yang G H, Sweeney S, et al. Household biogas use in rural China: a study of opportunities and constraints [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 14: 545–549.
- [6] 邱灶杨, 张超, 陈海平, 等. 现阶段我国生物天然气产业发展现状与建议 [J]. *中国沼气*, 2019, 37(6): 50–54.  
Qiu Z Y, Zhang C, Chen H P, et al. The present development situation of bio-natural gas industry in China [J]. *China Biogas*, 2019, 37(6): 50–54.
- [7] Bose A, Lin R, Rajendran K, et al. How to optimise photosynthetic biogas upgrading: a perspective on system design and microalgae selection [J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(8): 107444.
- [8] Hoyer K. Biogas upgrading—a review [R]. Kuala Lumpur: Energiforsk, 2016: 8–26.
- [9] 李景明, 李冰峰, 徐文勇. 中国沼气产业发展的政策影响分析 [J]. *中国沼气*, 2018, 36(5): 3–10.  
Li J M, Li B F, Xu W Y. Analysis of the policy impact on China's biogas industry development [J]. *China Biogas*, 2018, 36(5): 3–10.
- [10] Đurđević D, Hulenčić I. Anaerobic digestate treatment selection model for biogas plant costs and emissions reduction [J]. *Processes*, 2020, 8(2): 142–156.
- [11] Miltner M, Makaruk A, Harasek M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 1329–1337.
- [12] Ryckebosch E, Drouillon M, Veruaren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(5): 1633–1645.
- [13] Shah M S, Tsapatsis M, Siepmann J I. Hydrogen sulfide capture: from absorption in polar liquids to oxide, zeolite, and metal-organic framework adsorbents and membranes [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9755–9803.
- [14] Rutledge B. California-biogas-industry-assessment [R]. Pasadena: Weststart-Calstart, 2005: 9.
- [15] Philip C V, Brooks D W. Iron(III) chelate complexes of hydrogen sulfide and mercaptans in aqueous solutions [J]. *Inorganic Chemistry*, 1974, 13: 384–386.
- [16] Neumann D W, Lynn S. Oxidative absorption of H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> by iron chelate solutions [J]. *AIChE Journal*, 1984, 30(1): 62–69.
- [17] 宋子煜, 吴丹, 董健, 等. 气体生物脱硫及硫回收研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(2): 265–274.  
Song Z Y, Wu D, Dong J, et al. Advances in researches of gas bio-desulfurization and sulfur recovery [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2015, 31(2): 265–274.
- [18] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes [J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2009, 3(1): 42–71.
- [19] Wang J, Wang L J, Fan H L, et al. Highly porous copper oxide sorbent for H<sub>2</sub>S capture at ambient temperature [J]. *Fuel*, 2017, 209: 329–338.
- [20] Pola-Albores F, Zambrano-Solis K, Rios-Valdovinos E, et al. ZnO and Cu-based adsorbents for biogas desulfurization at room temperature [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(18): 15597–15603.
- [21] Reynolds J E, Bohnsack A M, Kristek D J, et al. Phosphonium zwitterions for lighter and chemically-robust MOFs: highly reversible H<sub>2</sub>S capture and solvent-triggered release [J]. *Journal of*

- Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16842–16849.
- [22] Raabe T, Mehne M, Rasser H, et al. Study on iron-based adsorbents for alternating removal of  $H_2S$  and  $O_2$  from natural gas and biogas [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 738–749.
- [23] Rakmak N, Wiyaratn W, Bunyakan C, et al. Synthesis of Fe/MgO nano-crystal catalysts by sol–gel method for hydrogen sulfide removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 84–90.
- [24] Petersson A, Wellinger A. Biogas upgrading technologies developments and innovations [EB/OL]. Paris: International Energy Agency Bioenergy, (2014–8–1)[2020–04–30]. <https://www.researchgate.net/publication/228890974>.
- [25] Yang C, Kou J W, Fan H L, et al. Facile and versatile sol–gel strategy for the preparation of a high-loaded  $ZnO/SiO_2$  adsorbent for room-temperature  $H_2S$  removal [J]. Langmuir, 2019, 35(24): 7759–7768.
- [26] Pahalagedara L R, Poyraz A S, Song W, et al. Low temperature desulfurization of  $H_2S$ : high sorption capacities by mesoporous cobalt oxide via increased  $H_2S$  diffusion [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(22): 6613–6621.
- [27] 郑蓓蓓, 林倩, 潘红艳, 等. 响应面法优化甲烷吸附用活性炭的镍改性工艺 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(3): 431–437.
- Zheng B L, Lin Q, Pan H Y, et al. Optimization of the nickel modified active carbon used for adsorption of methane by response surface method [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(3): 431–437.
- [28] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, et al. Adsorptive removal of carbonyl sulfide by Fe-modified activated carbon: experiments and DFT calculations [J]. Adsorption, 2017, 23(7/8): 1013–1022.
- [29] Ho H P, Kasinathan P, Kim J, et al. Deep desulfurization of fuel gas by adsorption on Cu-impregnated activated carbons in practical conditions [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(6): 1908–1916.
- [30] Li L, Sun T H, Shu C H, et al. Low temperature  $H_2S$  removal with 3-D structural mesoporous molecular sieves supported  $ZnO$  from gas stream [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 311: 142–150.
- [31] Gonzalez-Sanchez A, Revah S, Deshusses M A. Alkaline biofiltration of  $H_2S$  odors [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7398–7404.
- [32] De Rink R, Klok J B M, Van Heeringen G J, et al. Increasing the selectivity for sulfur formation in biological gas desulfurization [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4519–4527.
- [33] Song Z Y, Zhou X M, Li Y G, et al. Bio-desulfurization and denitrification by anaerobic-anoxic process for the treatment of wastewater from flue gas washing [J]. Water Science and Technology, 2013, 67(9): 2042–2049.
- [34] Mu T Z, Yang M H, Xing J M. Deep and high-efficiency removal of sulfate through a coupling system with sulfate-reducing and sulfur-oxidizing capacity under haloalkaliphilic condition [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2020, 43(6): 1009–1015.
- [35] Mu T Z, Yang M H, Zhao J X, et al. Improvement of desulfurizing activity of haloalkaliphilic *Thiobacillus versutus* SOB306 with the expression of vitreoscilla hemoglobin gene [J]. Biotechnology Letters, 2017, 39(3): 447–452.
- [36] 徐瑛, 孙永明, 袁振宏, 等. 生物燃气生物脱硫技术研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(2): 328–335.
- Xu Y, Sun Y M, Yuan Z H, et al. Review of biogas bio-desulfurization process [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2014, 20(2): 328–335.
- [37] Song Z Y, Xing J M. Optimization of the bio-desulfurization for coupling with biogas purification [M]//Iranpour R, Zhao J, Wang A J, et al. Advances in environmental science and engineering. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd., 2012: 1771–1775.
- [38] 陈庚良. 天然气生物脱硫工艺评述 [J]. 天然气与石油, 2015, 33(3): 33–38.
- Chen G L. Review of natural gas desulfurization process [J]. Natural Gas and Oil, 2015, 33(3): 33–38.
- [39] Khavarpour M, Najafpour G D, Ghoreyshi A A, et al. An evaluation of kinetic parameters and mass transfer coefficient in the biodesulfurization of natural gas [J]. Energy Sources, Part A. Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014, 36(18): 2033–2042.
- [40] Kim S, Deshusses M A. Understanding the limits of  $H_2S$  degrading biotrickling filters using a differential biotrickling filter [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 113(2): 119–126.
- [41] Xu X H, Cai Y F, Song Z Y, et al. Desulfurization of immobilized sulfur-oxidizing bacteria, *Thiobacillus versutus*, by magnetic nanoparticles under haloalkaliphilic conditions [J]. Biotechnology Letters, 2015, 37(8): 1631–1635.
- [42] Sharshar M M, Samak N A, Hao X M, et al. Enhanced growth-driven stepwise inducible expression system development in haloalkaliphilic desulfurizing *Thiobacillus versutus* [J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121486.
- [43] Van D B, Pim L F, Sorokin D Y, et al. The effect of pH on thiosulfate formation in a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(7): 2637–2642.
- [44] Mu T Z, Xing J M, Yang M H. Sulfate reduction by a haloalkaliphilic bench-scale sulfate-reducing bioreactor and its bacterial communities at different depths [J]. Biochemical Engineering Journal, 2019, 147: 100–109.
- [45] Dou Z, Dykstra C M, Pavlostathis S G. Bioelectrochemically assisted anaerobic digestion system for biogas upgrading and enhanced methane production [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 1012–1021.
- [46] Kougiaris P G, Treu L, Benavente D P, et al. *Ex-situ* biogas upgrading and enhancement in different reactor systems [J]. Bioresource Technology, 2017, 225: 429–437.
- [47] 罗东晓. 生物燃气脱碳技术研究 [J]. 煤气与热力, 2016, 36(1): 113–117.
- Luo D X. Research on biogas decarbonization technology [J]. Gas & Heat, 2016, 36(1): 113–117.
- [48] Sun Q, Li H L, Yan J Y, et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 51: 521–532.
- [49] Khan I U, Othman M H D, Hashim H, et al. Biogas as a renewable energy fuel—a review of biogas upgrading, utilisation and storage [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 150: 277–294.
- [50] Litonjua R, Cvetkovski I. Biogas: production, consumption, and applications [M]. New York: Nova Science Publishers, 2012: 91–116.
- [51] Yoo M, Han S J, Wee J H. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 114: 512–519.
- [52] Tao M N, Gao J Z, Zhang P, et al. Biogas upgrading by capturing

- CO<sub>2</sub> in non-aqueous phase-changing diamine solutions [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(6): 6298–6304.
- [53] 李虎, 刘应书, 张辉, 等. 双组分混合有机胺溶液吸收沼气中CO<sub>2</sub>的传质性能 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(3): 386–392.
- Li H, Liu Y S, Zhang H, et al. Mass transfer performance of CO<sub>2</sub> absorption by two-component blended organic amine solutions for biogas purification [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(3): 386–392.
- [54] Bauer F, Hultberg C, Persson T, et al. Biogas upgrading-review of commercial technologies [R]. *Svenskt Gastekniskt Center*, 2013: 10–67.
- [55] Chen X Y, Vinh-Thang H, Ramirez A A, et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(31): 24399–24448.
- [56] Baker R W, Low B T. Gas separation membrane materials: a perspective [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(20): 6999–7013.
- [57] 冉毅, 蔡萍, 黄家鹄, 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.
- Ran Y, Cai P, Huang J H, et al. A review on research and application of biogas upgrading technologies in China and abroad [J]. *China Biogas*, 2016, 34(5): 61–66.
- [58] Fan H W, Mundstock A, Gu J H, et al. An azine-linked covalent organic framework ACOF-1 membrane for highly selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16849–16853.
- [59] Muñoz R, Meier L, Diaz I, et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, 14(4): 727–759.
- [60] Grande C A, Blom R. Cryogenic adsorption of methane and carbon dioxide on zeolites 4A and 13X [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6688–6693.
- [61] Song C F, Liu Q L, Ji N, et al. Alternative pathways for efficient CO<sub>2</sub> capture by hybrid processes—a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 215–231.
- [62] Baena-Moreno F M, Rodriguez-Galan M, Vega F, et al. Biogas upgrading by cryogenic techniques [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(3): 1251–1261.
- [63] Hosseini-pour S A, Mehrpooya M. Comparison of the biogas upgrading methods as a transportation fuel [J]. *Renewable Energy*, 2019, 130: 641–655.
- [64] Pellegrini L A, De Guido G, Lange S. Biogas to liquefied biomethane via cryogenic upgrading technologies [J]. *Renewable Energy*, 2018, 124: 75–83.
- [65] Lecker B, Illi L, Lemmer A, et al. Biological hydrogen methanation—a review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 1220–1228.
- [66] Agneessens L M, Ottosen L D M, Voigt N V, et al. *In-situ* biogas upgrading with pulse H<sub>2</sub> additions: the relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 256–263.
- [67] Luo G, Johansson S, Boe K, et al. Simultaneous hydrogen utilization and *in-situ* biogas upgrading in an anaerobic reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(4): 1088–1094.
- [68] Maegaard K, Garcia-Robledo E, Kofoed M V W, et al. Biogas upgrading with hydrogenotrophic methanogenic biofilms [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 287: 1214–1222.
- [69] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7: 173–190.
- [70] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 85(4): 849–860.
- [71] Liu R B, Hao X D, Wei J. Function of homoacetogenesis on the heterotrophic methane production with exogenous H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> involved [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1196–1203.
- [72] Sahota S, Shah G, Ghosh P, et al. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2018, 1: 79–88.