

沼气提纯净化与高值利用技术研究进展

韩文彪^{1,2}, 王毅琪^{1,2}, 徐霞^{1,2}, 陈灏^{1,3}, 赵玉柱^{1,2}

(1. 中科院生态环境研究中心鄂尔多斯固体废弃物资源化工程技术研究所, 内蒙古 鄂尔多斯 017000; 2. 鄂尔多斯市城市矿产研究开发有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 随着世界能源问题和环境问题的日益突出, 作为一种清洁的可再生能源, 沼气越来越受到人们的重视, 使用方式由传统的低值利用逐步向高值利用发展。文章以沼气高值利用的主要方式—车用燃料(CNG)为例, 介绍了沼气脱硫、脱碳、脱水等主流工艺, 为沼气高值利用提纯净化工艺选择提供参考依据, 同时, 对沼气发电、沼气燃料电池等其他高值利用方式技术研究及应用情况进行了综述, 为沼气高值利用提供支撑。

关键词: 沼气; 提纯净化; 高值利用; 车用燃料; 燃料电池

中图分类号: S216.4 文献标志码: B 文章编号: 1000-1166(2017)05-0057-05

Progress on Purification and High Value Application of Biogas / HAN Wen-Biao^{1,2}, WANG Yi-qi^{1,2}, XU Xia^{1,2}, CHEN Hao^{1,3}, ZHAO Yu-Zhu^{1,2} / (1. Ordos Institute of Solid Waste Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Ordos 017000, China; 2. Ordos Urban Mining Research and Development Co Ltd, Ordos 017000, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: As a kind of clean renewable energy, biogas is getting more and more attention of the people, and is developing from traditional low value utilization to high value utilization. The main way of high value utilization of biogas is to take it as vehicle fuel (CNG) after purification. This paper introduced the main purification techniques including the desulfurization, decarburization and dehydration, providing reference for purification process selection, promoting the high value utilization of biogas.

Key words: biogas; purification; high-value utilization; compressed natural gas; biogas fuel cell

沼气是一种清洁、可再生能源, 是由生物质转化形成的一种可燃性气体, 主要成分是甲烷(CH_4)和二氧化碳(CO_2), 并含有少量的氧气、氢气、氮气、硫化氢等, 与其它可燃气体相比, 沼气具有抗爆性良好和燃烧产物清洁等特点^[1]。但是由于沼气组分复杂, 由于发酵方式(包括发酵条件及发酵阶段)、发酵原料的种类及相对含量不同, 各沼气工程所产生的沼气成分会有所差异。一般来说, 垃圾场填埋气中甲烷含量较低(35%~65%), 氧气含量较高^[2-4]; 而厌氧发酵生物气中甲烷含量较高(50%~75%), 二氧化碳(25%~45%)和硫化氢含量也较高(0~4000 ppm)。随着矿石燃料的枯竭, 沼气利用的需求不断增长, 我国拥有丰富的生物质资源

(农业废弃物、禽畜粪便和城市生活垃圾等), 2000年以来, 在国家政策的大力推动下, 我国沼气事业取得了巨大的成就, 沼气产量也大幅增加。我国《可再生能源中长期发展规划》将沼气作为重点发展领域, 预计到2020年沼气利用量将达到440亿 m^3 。在此过程中, 沼气产业将逐步实现规模化、产业化、市场化、用途高值化, 沼气提纯技术是沼气产业化发展的关键技术之一^[5-7]。

目前, 我国沼气主要应用在发电、供热和炊事方面, 但沼气中杂质气体影响了沼气的回收利用。沼气中的 CO_2 降低了沼气的能量密度和热值, 限制了沼气的利用范围, H_2S 则会在压缩、储存过程中腐蚀压缩机、气体储存罐和发动机, 同时, 燃烧后硫化氢

收稿日期: 2016-10-14 修回日期: 2016-12-21

项目来源: 2015年国家科技支撑计划项目(2015BAL04B02)

作者简介: 韩文彪(1986-)男, 汉族, 内蒙古包头市人, 工程师, 主要研究方向为城市固体废弃物处理与管理, E-mail: 13664875366@163.com

通信作者: 陈灏, E-mail: chen hao@rcees.ac.cn

生成二氧化硫,还会造成环境污染,影响人类身体健康。脱水是因为 H_2O 与 H_2S 、 CO_2 和 NH_3 反应,会引起压缩机、气体储罐和发动机的腐蚀,且当沼气被加压储存时,高压下水会冷凝或结冰。因此,再利用前要去掉沼气中的 CO_2 、 H_2S 和水蒸气等杂质,将沼气提纯为生物天然气(BNG),生物天然气可压缩用于车用燃料(CNG)、热电联产(CHP)、并入天然气管网、燃料电池以及化工原料等领域^[8-9]。沼气作为车用燃料使用是目前沼气高值利用的重要发展方向,因此,笔者以车用燃料使用要求对沼气净化工艺进行综述,并在此基础上对沼气其他高值利用途径加以分析。

1 车用沼气发展历程

随着循环经济、生态产业的快速发展,沼气因其资源循环利用特征日益受到各国政府的重视,沼气的开发利用也随之快速发展^[10-12]。联合国工业发展组织发布的《生物能源战略(2007)》指出,沼气可净化提纯,通过压缩制成车用燃气(CNG),用于驱动各类汽车以致火车^[13-14]。在世界范围内,瑞典、德国、瑞士、丹麦、加拿大等国家的车用沼气净化提纯工艺和产业化方面已日趋成熟,处于世界领先地位。瑞典是使用沼气作汽车燃料最先进的国家,早在1996年,瑞典开始将沼气作为车用燃料使用,并制定了相关标准,2004年,世界上第一列沼气火车在瑞典试运行^[15]。

21世纪前10年是我国沼气发展最快的历史时期,国家持续增加了对沼气的投入。由于中国汽车工业的快速发展和国际燃油价格不断飙升,以及中国石油、天然气的短缺,大力发展车用沼气,以提纯沼气替代燃油和天然气作车用燃料将势在必行^[16-18]。目前,我国也已开始初步开展沼气净化提纯工艺研究与应用,但应用只是经过简单的脱硫和脱碳工艺,部分关键技术还需要从国外引进,国内尚未形成整套纯化装置使沼气纯化为车用燃料。2002年鞍山市废弃物处理中心在世界上首次将沼气变成燃料用于汽车上,鞍山市羊耳峪垃圾填埋制取汽车燃料示范工程于2004年首次在国内投入使用,每日处理垃圾填埋气 $10000 m^3$,经过净化压缩后作为汽车燃料,每天产量为 $6000 m^3$,鞍山市200辆垃圾运输车首先应用这种新型绿色环保能源,随后将用于全市的公交车上^[15]。此外,深圳下坪垃圾场和北京安定垃圾填埋场建设有以垃圾填埋气为原料制取车

用天然气的示范工程^[19]。2004年,中国民用汽车保有量为2382万辆,预计到2020年将发展到14000万辆^[20]。

沼气通过净化提纯工艺甲烷含量达95%~97%,用作车用燃气,是沼气高值化利用的重要方向。沼气若要替代天然气或混合动力汽车直接燃烧利用,就应达到汽车内燃机对车用燃料的要求。但现阶段,国内尚无专门对沼气净化提纯制取车用燃气的标准^[21],只能依据《车用压缩天然气》(GB 18047-2000)标准规定,车用压缩天然气必须达到表1的主要性能指标^[22]。

表1 中国车用压缩天然气技术指标

特性参数	技术指标
高位发热量/($MJ \cdot m^{-3}$)	>31.4
总硫质量浓度/(以硫计 $mg \cdot m^{-3}$)	≤ 200
硫化氢质量浓度/ $mg \cdot m^{-3}$	≤ 15
二氧化碳体积分数/%	≤ 3.0
氧气体积分数/%	≤ 0.5
水露点/($^{\circ}C$)	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 $-13^{\circ}C$;当最低气温低于 $-8^{\circ}C$,水露点应比最低气温低 $5^{\circ}C$

注:标准中气体体积的标准参比条件是101.325 kPa, $20^{\circ}C$ 。

2 沼气净化提纯工艺

沼气的净化提纯工艺主要是保留其可燃和助燃成分,并去除沼气中的硫化氢(H_2S)、二氧化碳(CO_2)、水(H_2O)和其他杂质。目前,国外商业化应用的沼气提纯方法主要有高压水洗(Pressurized water scrubbing)、物理吸收法(Physical scrubbing)、化学吸收法(Chemical scrubbing)、膜分离法(Membrane separation)、低温深冷法(Cryogenic separation)、变压吸附法(Pressure Swing Adsorption, PSA)^[23]。沼气作为车用燃料的关键在于提纯净化,整个提纯净化工艺流程包括脱碳、脱硫和脱水环节,其中脱硫脱碳是核心工艺。脱硫是为了避免 H_2S 腐蚀压缩机、储气罐及管道、发动机,以及避免造成催化剂中毒;脱水是为了避免 H_2O 在导气管道中积累后会使溶解 H_2S 、 CO_2 、 NH_3 等气体而腐蚀压缩机、储气罐及管道、发动机,以及防止沼气在加压储存时冷凝或结冰;脱碳是因为 CO_2 使沼气的热值、能量密度及燃烧速度降低,以及增大了沼气点火温度;脱氧是因为 O_2 含量过高,当混合气浓度达到甲烷的爆炸极限时可能发生爆炸。

2.1 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^[24]。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 H_2S 然后将其脱除。湿法脱硫技术已经有 100 多年的历史^[25]。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 H_2S ,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、砷碱法和葱醌二磺酸钠法等。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^[26-27]。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、营养物质和微氧条件下,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^[28]。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^[29]。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^[30-31]。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。

2.2 沼气脱碳

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 CH_4 、 CO_2 以及 N_2 等气体进行分离,从而达到提纯 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^[12]。物理溶液吸收法是在加压下用溶剂对 CO_2 进行吸收来分离、脱除 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 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 CO_2 含量较高的条件。化学吸收法是使用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 K_2CO_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 CH_4 和 CO_2 分离,即在加压条件下 CO_2 不能通过渗透膜,而 CH_4 能通过,从而将 CO_2 与 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 CH_4 体积分数可达 96%^[2]。

2.3 沼气脱水

未经处理的沼气通常含有饱和水蒸汽。而沼气脱水相对来说比较简单,一般有冷凝法、液体溶剂吸收法、吸附干燥法等。冷凝法又分为节流膨胀冷却脱水法和加压后冷却法。节流膨胀冷却脱水法虽然简单经济,但脱水效果较差,只能将露点降低至 0.5°C 。若需要进一步降低露点则需要增压,多数时候 2 种方法同时使用。

液体溶剂吸收法则是沼气经过吸水性极强的溶液,水分得以分离的过程。属于这类方法的脱水剂有氯化钙、氯化锂及甘醇类(三甘醇、二甘醇等)。吸附干燥法是指气体通过固体吸附剂时,在固体表面力作用下产生的,吸收其水分,达到干燥的目的。能用于沼气脱水的有分子筛、活性氧化铝、硅胶以及复合式干燥剂。与溶液脱水比较,固体吸附脱水性能远远超过前者,能获得露点极低的燃气;对温度、压力、流量变化不敏感;设备简单,便于操作;较少出现腐蚀及起泡等现象。在沼气脱水的工程中一般会先将冷凝法与吸附干燥法结合采用,先用冷凝法将水部分脱除,在用吸附法进行精脱水。

2.4 沼气脱氧脱氮

由于我国厌氧发酵控制技术相对不太完善,发酵过程中会有少量空气混入,沼气净化提纯制备车用燃气时,应严格控制沼气中氮氧的含量,否则需要增加额外的脱氮和脱氧设备,不仅增加运行成本,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_2 含量过高,将有可能引发爆炸,造成生产事故^[32]。特别是对于垃圾填埋气来说,在收集过程中不可避免地会混入空气,因此,氧和氮的脱除是沼气加工的必经步骤,沼气中的氧必须脱至一定范围内,才能确保整个工艺过程的安全性。若由沼气生产 CNG 或天然气,根据《天然气》(GB17820-1999)与《车用压缩天然气》(GB18047-2000),则需将其中所含氧气含量降至 0.5% 以下^[33]。

目前普遍使用的气体净化脱氧剂主要有催化脱氧、吸收脱氧以及碳燃烧脱氧 3 种方式。如在北京安定垃圾填埋场进行的填埋气净化提纯制备天然气的示范工程中,中国石油大学(北京)采用分别采用催化脱氧技术和碳酸丙烯酯(PC)物理吸收法进行

脱氧和脱碳。在同等条件下,PC 对 CO_2 的溶解度是 H_2O 的 8 倍左右,在国内价格便宜且容易购买。此法适合规模较大、杂质复杂、沼气中含氧的沼气工程^[34]。目前来说,现有的净化工艺难以去除 O_2 和 N_2 ,或去除成本较高,因此,氧、氮含量的源头控制比后期分离更为重要。

3 沼气高值利用

我国户用沼气较为普遍,主要是通过沼气灶、沼气灯、沼气锅炉等将沼气转化为热、光和蒸汽用于炊事、照明,大部分工业沼气也是用于工业加热和蒸汽生产,这类传统低附加值的沼气利用方式是我国沼气的主要利用方式。近年来,在化石能源枯竭的威胁和全球气候变化的推动下,随着国外先进技术的引进以及国产各种系列和型号沼气发电机组的成功研制,我国沼气的利用方式也将由低品位的直燃热利用向热电联供、车用压缩天然气和管道天然气等高值利用方向发展,并逐步成为规模化、商业化沼气的主要利用途径。

在以上几种沼气利用方式中,作为车用压缩天然气是沼气利用经济价值较高的技术之一,且技术比较成熟。瑞典是使用沼气作为汽车燃料最先进的国家,沼气车用燃料技术已相当成熟,目前沼气已经是瑞典的主要车用燃气。瑞典首都斯德哥尔摩市的目标是,到 2025 年全市所有公共汽车都使用清洁能源^[14]。同时瑞典开出了世界上首列沼气火车,瑞典斯文斯克沼气公司将沼气纯化后用作火车燃料。在我国,鞍山羊耳峪垃圾填埋场、深圳下坪垃圾填埋场和北京安定垃圾填埋场都成功建成了以垃圾填埋气为原料经提纯净化后制取车用天然气的示范工程。

随着沼气高值利用技术的不断发展,未来沼气高值利用途径还包括燃料电池利用和沼化工业品利用。沼气燃料电池在北美、日本和欧洲,已进入快速发展阶段,未来将成为继火电、水电、核电后的第四代发电方式。日本东芝公司从 20 世纪 70 年代开始,重点研发分散型燃料电池,至今已将 200 kW 机,11 MW 机形成系列化,其中 11 MW 机是世界上最大的燃料电池发电设备,安装在美国和日本的 2 台沼气燃料电池,累计运行时间均已突破 40000 h^[15]。我国中科院广州能源研究所、安徽理工大学等研究团队也开展了大量沼气燃料电池应用研究,并取得了一定的成果,然而,由于较高的燃料电池投资成本和运行维护成本,沼气燃料电池还处于研发和示范阶段。

4 结语

沼气作为可再生能源和生物质能源的重要组成部分,其应用越来越广泛,沼气产业将逐步实现规模化、产业化、市场化、用途高值化,对缓解世界能源危机、促进循环经济发展具有重要意义。然而,沼气在用于发电、车用燃料、燃料电池等过程中,由于沼气中含有 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 等有害杂质气体,导致沼气无法直接被使用,因此,沼气提纯净化技术仍然是制约沼气产业化发展的关键技术之一,通过沼气提纯净化不仅能实现能量的回收替代传统能源,还能极大地降低碳排放量对温室效应的影响,具有理想的碳减排效益。

参考文献:

- [1] 曾国揆,谢建,尹芳. 沼气发电技术及沼气燃料电池在我国的应用状况与前景[J]. 可再生能源, 2005 (1): 38-40.
- [2] 吴满昌,孙可伟,张海东. 城市生活垃圾沼气的净化技术进展[J]. 现代化工, 2005 35(1): 111-114.
- [3] 刘建辉,尹泉生,颜庭勇,等. 生物沼气的应用与提纯[J]. 节能技术, 2013 2(31): 180-183.
- [4] 张立峰. 中国气体分离技术发展方向探讨[J]. 深冷技术, 2011. 4: 44-47.
- [5] 李景明. 未来: 中国沼气行业的发展[G]//2014 中国(国际)生物质能源与生物质利用高峰论坛沼气论文集, 上海, 2014.
- [6] 国家发展与改革委员会. 可再生能源中长期发展规划[R/OL]. http://www.ah.xinhuanet.com/swcl2006/2007-09/04/content_11048535_3.htm 2007-09-04
- [7] 邱天然,王曼娜,等. 膜技术在沼气纯化中的应用: 现状与未来[J]. 膜科学与技术, 2015 35(6): 113-120.
- [8] 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.
- [9] 江皓,吴全贵,周红军. 沼气净化提纯制生物甲烷技术与应用[J]. 中国沼气, 2012 30(2): 6-11.
- [10] 陈沛全,曾彩明,李娴,等. 沼气净化脱硫工艺的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2010 35(4): 125-129.
- [11] Mata Alvarez J, Mace S, Llabres P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives [J]. *Bioresource technology*, 2000 74(1): 3-16.
- [12] Lastella G, Testa C, Cornacchia G, et al. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification [J]. *Energy conversion and management*, 2002 43(1): 63-75.
- [13] 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.
- [14] 程序,朱万斌. 欧盟国家新兴的生物天然气产业[J]. 中外能源, 2011 16(6): 22-28.
- [15] 李东,袁振宏,孙永明,等. 中国沼气资源现状及应用前景[J]. 现代化工, 2009 29(4): 1-5.
- [16] 裴建川,张亦斌,张文,等. 中国生物质能源(沼气)工程研究与前景展望[G]//上海, 2009.
- [17] 赵新波,祝诗平. 沼气研究和利用的现状与发展趋势[G]//重庆, 2009.
- [18] 李景明,薛梅. 中国沼气产业发展的回顾与展望[J]. 可再生能源, 2010 28(3): 1-5.
- [19] 甄峰,李东,孙永明,等. 沼气高值化利用与净化提纯技术[J]. 环境科学与技术, 2012 35(11): 103-108.
- [20] 庞云芝,李秀金. 中国沼气产业化途径与关键技术[J]. 农业工程学报, 2006 22(S1): 53-57.
- [21] 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.
- [22] GB 18047-2000 车用压缩天然气[S].
- [23] Pettersson A, Wellin G. Biogas upgrading technologies-developments and innovations [J]. *IEA Bioenergy*, 2009: 12-15.
- [24] 周磊. 车用沼气纯化装置试验研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2008.
- [25] 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.
- [26] Zhang Jia zhong, Ning Ping, Hao Jin ing. Study on liquid phase catalytic oxidation process of low concentration H_2S . The 2nd Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment [M]. Kyoto: January 2002: 273-278.
- [27] 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.
- [28] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes [J]. *Biofuels Bioproducts and Biorefining - bio-pr*, 2009, 3(1): 42-71.
- [29] 王钢,王欣,高德玉,等. 沼气生物脱硫技术研究[J]. 应用能源技术, 2008 5: 33-35.
- [30] Kim I, J Son. Impact of COD/N/S ratio on denitrification by the mixed cultures of sulfatereducing bacteria and sulfur denitrifying bacteria [J]. *Water science and technology*, 2000 42(3-4): 69-76.
- [31] Oh S E, Kim K S, Choi H C, et al. Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria [J]. *Water science and technology*, 2000 42(3-4): 59-68.
- [32] 孙娇,李果,陈振斌. 沼气净化提纯制备车用燃气技术[J]. 现代化工, 2014 34(4): 141-146.
- [33] GB17820-1999 天然气[S].
- [34] 王遇冬. 天然气处理原理与工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.