

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.04.12

垃圾填埋场渗滤液催化超临界水气化制氢试验

龚为进¹,王擎宇¹,李宾宾¹,黄作华²,赵亮²

(1. 中原工学院能源与环境学院,河南 郑州 4500072; 2. 河南省科学院化学研究所,河南 郑州 450002)

摘要:对垃圾渗滤液进行超临界水气化试验,考察不同催化剂 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 和 KOH 对 H_2 产率以及对渗滤液中 COD、TOC、TN 和 NH_3-N 去除率的影响。试验结果表明,在 $450^\circ C$ 、28 MPa、15 min 的反应条件下,4 种催化剂对 H_2 产率的影响从大到小依次为 $NaOH$ 、 KOH 、 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 ,且在 $NaOH$ 添加量为 5 g 时, H_2 体积分数达到最大值 54.45%;在相同的反应条件下,渗滤液中 COD、TOC、TN 和 NH_3-N 的去除率均随着催化剂的加入而有明显上升。

关键词:垃圾渗滤液;超临界水;催化剂;氢气

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2018)04-0067-04

Experiment of hydrogen production from supercritical water gasifying with catalyst of landfill leachate

GONG Weijin¹, WANG Qingyu¹, LI Binbin¹, HUANG Zuohua², ZHAO Liang²

(1. School of Energy & Environmental Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 4500072, China; 2. Institute of Chemistry Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: An experiment of supercritical water gasifying with catalyst of landfill leachate was carried out and the effect of different catalysts K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, and KOH on H_2 yield and the removal rate of COD, TOC, TN, and NH_3-N in leachate were investigated. The results show that under the reaction condition of $450^\circ C$, 28 MPa, and 15 min, the order from large to small of the influence of the 4 catalysts on H_2 yield is $NaOH$, KOH , K_2CO_3 , and Na_2CO_3 . When the $NaOH$ addition is 5 g, the volume percentage of H_2 reaches the maximum value of 54.45%. Under the same reaction condition, the removal rate of COD, TOC, TN, and NH_3-N increases obviously with the addition of catalyst.

Key words: landfill leachate; supercritical water; catalyst; hydrogen

垃圾渗滤液是在垃圾填埋和焚烧的过程中由于挤压、厌氧反应和雨水冲刷而形成的高浓度有机废水,渗滤液具有成分复杂、有机物含量高、毒性大、可生化性较差的特点。目前对渗滤液的处理方法有土壤处理、物理化学法处理、生物处理等^[1-3],但处理效果并不理想。

大量文献报道了不同生物质在超临界水中气化制氢的研究^[4-8],但以实际废水特别是渗滤液为研究对象的报道并不多。Gong 等^[9-10]对渗滤液超临界水部分氧化的研究表明,在最优的反应条件下,渗滤液超临界水气化试验 H_2 产率可达到 14.32 mmol/g,

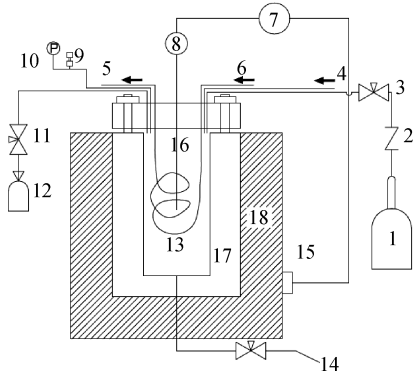
TOC 去除率和碳化率分别达到了 82.54% 和 94.56%。本研究以河南省某市生活垃圾填埋场渗滤液为研究对象,在超临界水气化过程中添加不同剂量的催化剂(K_2CO_3 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 和 KOH),考察不同种类、不同添加量的催化剂对渗滤液气化制氢效果的影响。

1 试验设计和样品分析

1.1 试验装置

试验装置采用江苏省南通市华安超临界萃取有限公司生产的间歇式高温高压反应釜,该装置最高

试验温度 500℃,设计压力 40 MPa,安全压力 32 MPa。试验装置包括进样器(采用有计量功能的手摇压力泵)、反应装置(包括反应釜、温度控制器、压力表、安全阀)、冷却盘管、气液收集装置(包括烧杯、50 mL 注射器 1 个、玻璃三通 1 只、集气袋若干)、氮气钢瓶等。试验装置见图 1。



1. 氮气钢瓶;2. 止回阀;3. 减压阀;4. 渗滤液进口;5. 冷却水出口;6. 冷却水进口;7. 温控装置;8. 温度显示器;9. 安全阀;10. 精密压力表;11. 阀门;12. 气体收集袋;13. 冷却盘管;14. 反应液排出口;15. 热电偶;16. 反应釜;17. 加热盘管;18. 保温层

图 1 超临界水气化反应装置示意图

1.2 试验材料

试验所用垃圾渗滤液取自河南省某市生活垃圾填埋场渗滤液调节池,颜色为黑色,有恶臭味,pH 值为 7.3,COD、TOC、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度分别为 42536~43387、10240~15680、1712~2297 和 2008~2275 mg/L。

1.3 试验流程

步骤 1:试验开始前通水进入反应器,使反应器中充满水,排出反应器中的空气,打开氮气钢瓶,打开排水阀门,使反应釜内充满氮气,关上排水阀门,通过观察氮气钢瓶上的压力表检验反应釜和各阀门的密封性。

步骤 2:预先将一定量的催化剂溶于样品原料中,然后用手摇高压进料泵将一定量的渗滤液(99 mL)压入反应釜内。

步骤 3:打开加热装置,通过温控装置控制反应温度和反应压力。待温度、压力达到预定值(温度 450℃,压力 28 MPa)后进行反应并计时(反应时间 15 min)。

步骤 4:反应结束后打开冷却水进行降温,待温度降至 40~50℃时收集气体和液体,并对气体和液体进行检测。具体做法为:①气体检测前先将气体分析仪开机预热 5~10 min,待各项检测初始值降低到 0;②用先前准备好的氮气将气体分析仪中的空气排出,此时记录仪器显示为初始值;③将收集到的气体通入分析仪中,气体通量为 0.3~0.5 L/min,待数值稳定后记录显示数值,用显示数值减去初始值就是收集到的气体中各组分体积百分比;④测试完

成后用氮气将气体中残留气体排出,关闭仪器。

1.4 试验方案

目前在生物质超临界水气化制氢的研究中,采用的催化剂主要有匀相催化剂和非匀相催化剂两大类。本文选用均相催化剂中的碱金属盐 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、NaOH 和 KOH 作为催化剂,添加剂量分别为 1 g、3 g、5 g、7 g、10 g,依次递增。通过分析气化气体产物中氢气组分的体积百分比以及气化反应前后渗滤液中 COD、TOC、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率,并和相同反应条件下不加催化剂时的结果进行对比,考察催化剂的添加对渗滤液超临界水气化产氢效能的影响。

1.5 样品分析

气化气体产物的体积组分测定采用武汉立天泓业自动化科技有限公司生产的便携式红外气体分析仪(DLT-3500P)进行分析。对收集到的气化液体产物进行 COD、TOC、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的测定。应用国标法测试样品的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度,采用 N/C 2100 分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司)来测定反应前后渗滤液中的 TOC 和 TN 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对气体组分的影响

在反应温度 450℃、压力 28 MPa、反应时间 15 min 的条件下,考察不同类型催化剂的添加量对渗滤液超临界水气化气体产物中气体积分数的影响,试验结果见表 1。

表 1 垃圾渗滤液超临界水气化气体产物组分

序号	催化剂种类	催化剂添加量/g	气体体积分数/%			
			H_2	CH_4	CO_2	CO
1	K_2CO_3	1	30.31	50.51	18.37	0.30
2		3	36.52	55.05	7.77	0.17
3		5	44.51	54.19	0.76	0.04
4		7	41.84	57.05	0.61	0
5		10	43.38	56.12	0	0
6	Na_2CO_3	1	35.75	52.17	11.35	0.23
7		3	37.14	57.49	4.80	0.07
8		5	39.02	60.18	0.30	0
9		7	38.99	60.51	0	0
10		10	38.26	61.24	0	0
11	NaOH	1	43.57	55.93	0	0
12		3	49.08	50.42	0	0
13		5	54.40	45.10	0	0
14		7	53.83	45.67	0	0
15		10	48.06	51.44	0	0
16	KOH	1	40.13	59.37	0	0
17		3	37.58	61.92	0	0
18		5	41.61	57.89	0	0
19		7	49.56	49.94	0	0
20		10	50.92	48.58	0	0
21	无催化剂	0	33.51	42.16	23.31	0.52

由表 1 可知,当催化剂为 Na_2CO_3 时, H_2 体积分数从催化剂添加量为 1 g 的 35.75% 升高到添加量为 5 g 的 39.02%,然后又下降为添加量为 10 g 的

38.26%, 呈现先增加后减少的趋势。当催化剂为 K_2CO_3 和 KOH 时, H_2 体积分数分别从催化剂添加量为 1 g 的 30.31% 和 40.13% 增长到添加量为 10 g 的 43.38% 和 50.92%, 增加幅度分别达到了 13.07% 和 10.79%。当催化剂为 $NaOH$ 时, H_2 体积分数增长趋势也较为明显, 从催化剂添加量为 1 g 的 43.57% 增长为添加量为 5 g 的 54.40%, 增加幅度也达到了 10.9%, 而且 54.40% 也是 H_2 体积分数的最大值。超临界水气化过程产生的气体主要来源于蒸汽重整反应、水气转换反应和甲烷化反应。催化剂的投加有利于蒸汽重整和水气转换反应的发生, 所以导致 H_2 的增加。其中, Na_2CO_3 的投加促进了气化中间产物甲酸的脱羧反应, 导致 H_2 产量的增加; K_2CO_3 的投加和气化过程的中间产物甲酸形成甲酸钾, 从而导致 H_2 产量的增加。另外, 催化剂的加入加速了渗滤液有机物的分解, 表现为 COD、TOC、TN 等污染物去除率的增加, 也会导致 H_2 产量的增加。比较 4 种催化剂对渗滤液超临界水气化产氢的影响效果可以看出, $NaOH$ 作为催化剂时对气化产氢能力的提升最大, 其次是 KOH 、 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 。

由表 1 可知, 当催化剂为 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 时, 气化气体产物中 CH_4 的体积分数分别从催化剂添加量为 1 g 时的 50.51% 和 52.17% 增加到添加量 10 g 时的 56.12% 和 61.24%。而当催化剂为 $NaOH$ 和 KOH 时, CH_4 的体积分数分别从催化剂添加量为 1 g 时的 55.93% 和 59.37% 下降至添加量 10 g 时的 51.44% 和 48.58%, 虽然 KOH 催化剂添加量为 3 g 时, CH_4 产率有少量的增加, 但是总的趋势是下降的。 $NaOH$ 和 KOH 催化剂比 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 催化剂更有效地阻止了气化过程中 CH_4 的生成, 从而有利于渗滤液的超临界水气化产氢。

由表 1 可知, 当使用 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 催化剂时, 随着催化剂剂量的升高 CO 体积分数分别从 0.30% 和 0.23% 下降为 0, CO_2 体积分数分别从 18.37% 和 11.35% 下降为 0, 下降趋势比较明显, 这说明 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的加入推动了甲烷化的反应。但是当使用催化剂 KOH 和 $NaOH$ 时, CO 和 CO_2 的体积分数均为 0, 可能的原因是气化产生的 CO 和 CO_2 一部分参与甲烷化反应形成甲烷, 一部分 CO_2 会被 $NaOH$ 和 KOH 吸收, 导致其体积组分急剧下降。因此, $NaOH$ 和 KOH 的加入有利于提高氢气产率。

2.2 催化剂对污染物去除率的影响

在反应温度 450℃、压力 28 MPa、反应时间 15 min 的条件下, 考察不同类型催化剂的添加量对超临界水气化后渗滤液中 TOC、COD、TN 和 NH_3-N 去除率的影响, 试验结果见图 2。

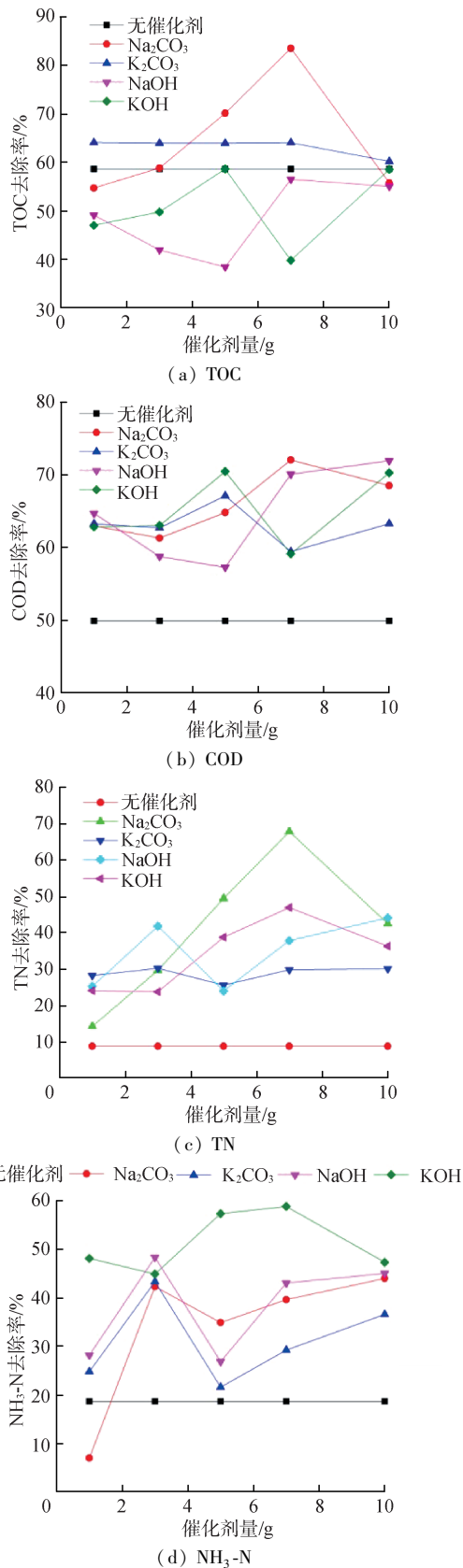


图 2 催化剂对污染物去除率的影响

由图 2(a) 和 (b) 可以看出, 当催化剂为 $NaOH$ 、 K_2CO_3 和 KOH 时, COD 去除率随着催化剂量的增加分别有小幅度的增加, 但增幅不明显, 最大值分别只有 68.52%、71.93% 和 70.27%。TOC 去除率呈现出和 COD 相似的变化趋势, 只有当催化剂为

Na_2CO_3 且添加量为 7 g 时,其去除率最大值达到了 83.50%,其他条件下虽然有小幅度的增加,但是变化幅度也不明显。对比之前的研究工作,在相同的试验条件下,COD 和 TOC 的去除率分别只有 49.9% 和 58.6%,说明催化剂 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 和 KOH 的添加促进了渗滤液中有机物的分解,但是继续提高催化剂的添加量,并不能导致 COD、TOC 去除率的明显提高,说明添加少量的催化剂对渗滤液超临界水气化是有利的。

由图 2(c) 和 (d) 可以看出,催化剂 K_2CO_3 对 TN 的去除率几乎没有什么影响,而对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响呈现先升后降的趋势。催化剂 NaOH 、 Na_2CO_3 和 KOH 对 TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率的影响都较为明显,均呈现出先升后降的趋势。其中,当 Na_2CO_3 为催化剂且添加量为 7 g 时 TN 去除率最大,达到了 67.92%。而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率最大值发生在 KOH 为催化剂且添加量为 7g 时,其值达到了 58.86%。同样,比较相同条件下没有催化剂时 TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别只有 8.87% 和 18.69%,说明催化剂的添加对 TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的提升是非常明显的,这是因为催化剂一方面促进了渗滤液含氮有机物的分解,另一方面会有效提升渗滤液的 pH 值,导致 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的升高。

3 结 论

a. 4 种催化剂的添加都能较明显地提高渗滤液超临界水气化气体产物中 H_2 的产率,其体积分数从不加催化剂时的 33.51% 增加至添加 5 g NaOH 时的最大值 54.4%。4 种催化剂对气化产氢能力提升的影响顺序从大到小依次为 NaOH 、 KOH 、 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 。

b. 气化产物中 CH_4 的体积分数随着 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 添加量的增加而上升,而随着 NaOH 和 KOH 添加量的增加而降低。 CO 和 CO_2 的体积分数随着催化剂的添加而快速下降为 0。

c. 渗滤液中 COD、TOC、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率随着催化剂添加量的增加而提高,当 KOH 催化剂添加量为 7 g 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到最大值 58.86%。

参考文献:

[1] 任根宽,纪利春,相亚军. 粉煤灰合成 4A 沸石分子筛处理垃圾渗滤液[J]. 工业水处理,2015,35(2):75-78. (REN Genkuan, JI Lichun, XIANG Yajun. Removal of ammonia nitrogen and COD from landfill leachate with fly ash synthesized 4A zeolite molecular sieve[J]. Industrial Water Treatment,2015,35(2):75-78. (in Chinese)).

[2] 林红,王增长,王小飞. 物化-生化-反渗透工艺处理垃

圾渗滤液工程实例[J]. 工业水处理,2015,35(9):90-92. (LIN Hong, WANG Zengzhang, WANG Xiaofei. Case study on physical chemistry-biochemistry-RO process for the treatment of landfill leachate [J]. Industrial Water Treatment,2015,35(9):90-92. (in Chinese)).

[3] 蒋宝军,赵玉鑫,陈玉婷. 垃圾渗滤液臭氧氧化的铜镍负载型催化剂筛选[J]. 环境污染与防治,2015,37(8):1-6. (JIANG Baojun, ZHAO Yuxin, CHEN Yuting. Study on screening of Cu/Ni supported catalysts for treatment of landfill leachate [J]. Environmental Pollution & Control,2015,37(8):1-6. (in Chinese)).

[4] 刘理力,廖传华,陈海军. 松木屑超临界水气化制甲烷产气性能试验[J]. 林业工程学报,2016,1(4):96-101. (LIU Lili, LIAO Chuanhua, CHENG Haijun. Experimental study on the methane production by gasification of pine sawdust in supercritical water [J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(4):96-101. (in Chinese)).

[5] 夏凤高,田森林,谷俊杰,等. 褐煤超临界水气化制甲烷的催化剂比较研究[J]. 煤炭转化,2013,36(4):24-28. (XIA Fenggao, TIAN Shenlin, GU Junjie, et al. Study on catalysts for methane production from lignite gasification in supercritical water [J]. Coal Conversion,2013,36(4):24-28. (in Chinese)).

[6] 龚为进,魏永华,赵亮,等. 生活垃圾填埋场渗滤液超临界水氧化试验研究[J]. 水资源保护,2017,33(2):59-62. (GONG Weijin, WEI Yonghua, ZHANG Liang, et al. Experimental research on treatment of municipal waste landfill leachate using supercritical water oxidation [J]. Water Resources Protection,2017,33(2):59-62. (in Chinese)).

[7] 方明中,孙水裕,林楚娟,等. 超临界水氧化技术在城市污泥处理中的应用[J]. 水资源保护,2008,24(3):66-68. (FANG Mingzhong, SUN Shuiyu, LIN Chujuan, et al. Application of the supercritical water oxidation technique to municipal sludge treatment [J]. Water Resources Protection,2008,24(3):66-68. (in Chinese)).

[8] CHENG Zening, JIN Hui, LIU Shanke, et al. Hydrogen production by semicoke gasification with a supercritical water fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Engineering,2016,41(36):16055-16063

[9] GONG Yanmeng, WANG Shuzhong, XU Haidong, et al. Partial oxidation of landfill leachate in supercritical water: optimization by response surface methodology [J]. Waste Management,2015,43:343-352.

[10] 龚为进,魏永华,赵亮,等. 垃圾渗滤液超临界水气化制氢影响因素分析[J]. 工业水处理,2016,36(12):86-89. (GONG Weijin, WEI Yonghua, ZHAO Liang, et al. Analysis on the influential factors of supercritical water gasification hydrogen production for landfill leachate treatment [J]. Industrial Water Treatment,2016,36(12):86-89. (in Chinese))