

含聚乙二醇废水超临界气化产 H₂ 特性的研究*

晏 波 胡成生 谢 成 吴超飞 韦朝海**

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640)

摘 要 利用连续流釜式超临界水反应器, 以聚乙二醇 (PEG) 模拟废水为研究对象, 研究 PEG 浓度、反应温度、停留时间以及 KOH 催化剂对含 PEG 废水的超临界气化产 H₂ 特性的影响. 结果表明, 气体产物主要成分为 H₂, CH₄, CO 和 CO₂, 在 500℃, 压力 25MPa 停留时间 50s 的条件下, TOC 去除率、碳气化率和氢气化率分别达到 98.56%, 98.33% 和 141.82%; PEG 浓度的升高会导致气化效率下降, 反应温度的上升和停留时间的延长对气化效率有正影响. KOH 催化剂的加入可以温和反应条件, 提高气化效率, 消除 CO 的产生并使气体产物中部分 CO₂ 以无机盐形式固定, 从而提高了产物中有效组分 H₂ 的相对含量. 在 450℃, 压力 25MPa 停留时间 30s, KOH 浓度 800mg·l⁻¹ 时, TOC 去除率和氢气化率分别为 91.08% 和 186.06%. 含 PEG 废水在超临界状态下可转化为富氢气体.

关键词 超临界水, 气化, 聚乙二醇, 产 H₂.

超临界水 ($T_c \geq 374.2^\circ\text{C}$, $P_c \geq 22.1\text{MPa}$) 因其低粘度、低介电常数、高离子积、可与非极性物质互溶等物理特性, 作为一种环境友好反应介质成为一个新颖的研究方向. 近年来, 超临界水中纤维素、葡萄糖、甲醇等有机物的气化制 H₂ 和催化气化制 H₂ 研究日益受到人们的关注^[1-4]. 聚乙二醇 (PEG) 在生产和使用过程中会产生大量的高浓度有机废水, 以往多用化学法如湿式氧化法直接将此类有机物氧化为 CO₂ 和 H₂O 或作为生物降解的预处理^[5-8].

本文通过超临界水气化产 H₂ 的方法对含 PEG 废水进行处理, 为此类废水的无害化与资源化相结合积累一些基本数据.

1 实验部分

1.1 实验装置与流程

实验在一套自行设计的连续流釜式超临界水反应装置内进行, 反应器材质为 625 合金, 反应温度为 400—500℃、压力为 25MPa, 停留时间为 10—50s. 废水为 PEG 6000 与去离子水配制成一定浓度的 PEG 模拟废水.

将 PEG 模拟废水或去离子水加入储料罐中, 通过高压柱塞泵加压输送并控制流量以实现不同的反应停留时间, 同时开启预热器和反应器的加热装置开始升温, 系统压力由末端的背压阀控制. 待系统达到所需的实验条件之后切换管路, 使 PEG 废水进入反应器进行反应. 反应后的气液产物经冷却、释压、气液分离后通过气体采集器和液体采集器分别收集并进行组分测定.

1.2 分析方法

气体产物的产量用湿式气体流量计计量, 其气体组分用 Agilent 6820 气相色谱仪进行定性和定量分析. 检测器为 TCD 热导检测器, 高纯氮气作载气, 色谱柱选用兰州化物所研制的 C-2000 柱. 液相产物中的碳含量采用 OI Analytical 1020A TOC 仪测定.

文中采用 TOC 去除率 (TOC_r)、碳气化率 (C_e)、氢气化率 (H_e) 等参数对气化效果进行评价. TOC_r 是指进水 TOC 与出水 TOC 之差对进水 TOC 的比值. C_e 是指稳定反应时单位质量进样有机物气化生成气体产物的含碳量 (W_{gc}) 与进水中有机物含碳量 (W_{oc}) 的比值. H_e 是指稳定反应时单位质量进样有机物气化生成的气体产物含 H 量 (W_{gh}) 与进水中有机物含 H 量 (W_{oh}) 之比.

$$\text{TOC}_r = (\text{TOC}_{\text{进水}} - \text{TOC}_{\text{出水}}) / \text{TOC}_{\text{进水}} \times 100\% \quad (1)$$

* 国家自然科学基金 (20277010) 资助项目. ** 通讯联系人, E-mail: cechwe@scut.edu.cn

$$C_e = (W_{gc} / W_{oc}) \times 100\% \quad (2)$$

$$H_e = (W_{gh} / W_{oh}) \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 进水 PEG 浓度对气化产 H₂性能的影响

超临界水气化产 H₂反应中有机物浓度的变化将直接影响其气化效率及气体产物的组成。在进水 PEG 浓度分别为 $1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $8\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 反应温度 450°C , 压力 25MPa 停留时间 30s 时, 其超临界水气化产 H₂特性如图 1 所示。

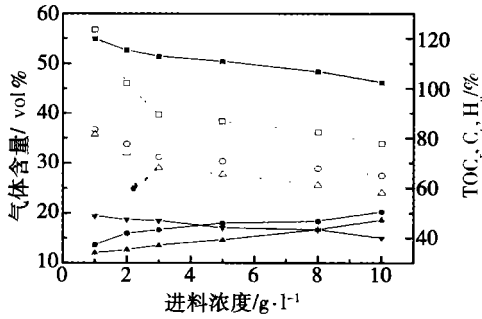


图 1 进水 PEG 浓度对产 H₂性能的影响

■—H₂—●—CO—▲—CH₄—▼—CO₂—○—TOC—□—H_e—△—C_e

Fig 1 Effect of PEG concentration on hydrogen production

随着进水 PEG 浓度的上升其气化效率明显降低, TOC 去除率从 83.45% 降至 65.09% , 碳气化率和氢气化率分别从 81.48% 和 123.54% 降至 58.09% 和 77.80% , 图中所示碳气化率值小于 TOC 去除率, 且随着进水 PEG 浓度的升高两者相差愈来愈大, 说明随着进水 PEG 浓度的升高气化效率降低导致结焦愈来愈严重, 使得部分气化反应产物以焦油或焦炭的形式存在于液

相中, 实验过程中也发现部分样品在静置几天后会析出极少量焦油或焦炭。进水 PEG 浓度的变化对气体产物组成的影响也是显著的, 进水 PEG 浓度的升高导致气体产物中 H₂和 CO₂含量逐渐下降, 分别从 54.92% 和 19.39% 降至 46.15% 和 15.00% ; 而 CO 和 CH₄含量分别从 13.67% 和 12.02% 升至 20.25% 和 18.60% , 表明进水 PEG 浓度的升高抑制了水-气转化反应 (4) 的发生, 从而使 CO 含量上升而 H₂和 CO₂含量下降, 而甲烷化反应 (5) 的发生使 H₂含量进一步降低。Taylor 等^[9]对甲醇超临界水气化产 H₂ 研究发现了类似规律。



2.2 反应温度、停留时间对气化产 H₂性能的影响

反应温度和停留时间是影响有机物超临界水气化反应的两个重要因素, 从表 1 可以看出, 温度对 PEG 废水水气化产 H₂的影响最大, 反应停留时间为 50s 时, 随着反应温度从 400°C 上升到 500°C , 气化效率大幅提高, 碳气化率和氢气化率分别从 33.37% 和 60.16% 上升到 98.33% 和 141.82% , 同时废水的 TOC 去除率从 35.79% 上升到 98.56% , 表明 PEG 废水的超临界水气化处理是高效的。反应温度的变化还导致气体产物组分发生变化, 由于温度增加, 混合气体中 CO 含量迅速减少, CO₂含量明显增加, 而 CH₄含量也逐渐上升, H₂含量却略微下降, 这与 Boukis^[3]和 Taylor 等^[9]的研究结果一致。这可能是由于温度升高, 促进了水-气转换反应 (4) 的发生, 也促进了甲烷化反应 (5) 消耗部分 H₂, 导致气体产物中 H₂含量不升反降。然而有研究报道葡萄糖类物质超临界水气化产氢实验结果与此相反, 其 H₂含量随反应温度上升而上升^[10]。

从同一温度下不同停留时间的实验结果可以看出, 停留时间的延长不仅有利于 TOC 去除率、碳气化率和氢气化率的提高, 而且能提升混合气体中 H₂的含量, 表明在本实验反应条件下停留时间的延长对水-气转换反应 (4) 的促进强于甲烷化反应 (5)。而 Gadhe 等^[11]研究发现, 在温度 700°C 、压力 29MPa 的超临界水重整甲醇产氢过程中, 反应停留时间的延长会促进甲烷化反应的发生, 导致 H₂含量下降, 由此认为, 通过缩短反应器长度或提高进料速度来降低反应停留时间能有效地阻止甲烷化反应的发生, 从而提高 H₂产量。造成这一差异的主要原因可能是由于两者反应温度相差较大使得有机物分解、反应的历程有所不同。

表 1 PEG 废水在不同温度和不同停留时间下的气化结果

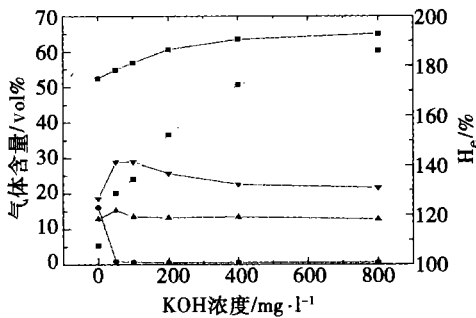
Table 1 Results of PEG gasification at different temperatures and retention time

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	停留时间 /s	气体组分含量 /vol%				TOC _r /%	C _e /%	H _e /%
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
400	10	49.67	27.78	9.65	10.30	18.59	14.33	16.88
	20	52.51	25.99	10.22	11.28	23.26	19.88	18.01
	30	54.11	22.43	10.69	12.77	29.22	26.86	24.88
	40	55.99	17.25	12.41	14.35	34.38	31.51	51.28
	50	58.46	13.27	13.02	15.25	35.79	33.37	60.16
425	10	50.25	26.84	10.41	12.50	23.57	18.38	23.30
	20	52.13	22.34	11.81	13.72	41.95	36.56	51.27
	30	54.16	18.04	11.87	15.93	52.84	47.93	72.18
	40	56.30	12.66	13.96	17.08	62.34	58.36	99.68
	50	57.03	10.21	14.44	18.32	76.30	73.63	113.09
450	10	48.79	25.42	11.85	13.94	50.03	45.63	57.24
	20	50.20	21.88	12.52	15.40	64.67	61.46	82.28
	30	52.44	16.13	12.84	18.59	77.72	73.87	107.52
	40	54.05	12.02	13.95	19.98	80.20	77.75	122.88
	50	56.13	8.89	14.68	20.30	84.75	83.04	125.04
475	10	46.25	22.36	13.90	17.49	75.78	70.30	85.83
	20	48.90	19.19	13.81	18.10	77.79	73.66	97.75
	30	50.21	15.34	13.78	20.67	82.70	79.60	110.18
	40	51.80	11.57	14.48	22.15	89.39	87.21	118.93
	50	53.61	7.43	15.35	24.61	92.93	91.69	129.53
500	10	45.34	18.84	13.90	21.92	83.51	77.55	91.96
	20	46.27	14.39	14.50	24.84	86.11	81.98	101.78
	30	48.89	10.22	14.86	26.03	92.80	89.27	121.68
	40	50.58	6.13	15.91	27.38	95.26	93.93	124.78
	50	51.22	4.10	16.20	28.66	98.56	98.33	141.82

注: PEG浓度为 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 反应压力为 25M Pa

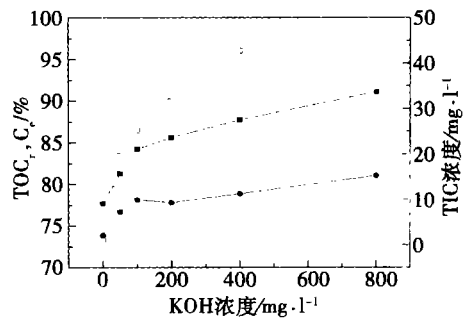
2.3 KOH 催化剂对气化合 H₂性能的影响

表 1 显示, 反应温度较高、停留时间较长时, PEG 废水的超临界气化合 H₂才能达到较高效率. 但是升高温度不仅需要耗费更多的能量, 对反应器的材质和加工水平也提出了更高的要求. 因此, 研制或筛选合适的催化剂来改变反应路径, 温和反应条件是必要的. 已有研究表明, 碱金属类物质在低阶煤及生物质的超临界水气化合过程中有着明显的催化作用^[12]. 本研究选用 KOH 为催化剂, 考察其对 PEG 超临界气化合的增效作用. 结果示于图 2和图 3

图 2 KOH 催化剂对产 H₂性能的影响

—■— H₂ —●— CO —▲— CH₄ —▼— CO₂ ……■… H₂

Fig. 2 Effect of KOH catalyst on hydrogen production

图 3 KOH 催化剂对 TOC_r, C_e 和 TIC 浓度的影响

—■— TOC_r —●— C_e ……□… TIC

Fig. 3 Effect of KOH catalyst on TOC_r, C_e and TIC concentration

如图 2 所示, 反应温度 450℃、压力 25MPa 停留时间 30s、进水 PEG 浓度 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的反应条件下, KOH 的加入不仅使气体产物中 CO 的含量急剧降低, 从 16.13% 下降为 0.57%, H_2 含量则有明显提高, 从 52.44% 上升为 65.03%。此外, KOH 浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 气体产物中 CO_2 的含量开始下降, 这是因为部分 CO_2 以无机盐的形式被固定于液相中, 这从液体样品 TIC 分析可以看出, 正因为部分 CO_2 被固定在液相中, 导致通过公式 (2) 计算出的碳气化率上升不明显 (图 3)。结合图 2 和图 3 可以看出, TOC 去除率和氢气化率均有明显提高, 分别从 77.72% 和 107.52% 升至 91.08% 和 186.06%, 与表 1 中反应温度 500℃ 时的气化效果相比, 虽然 TOC 去除率略低, 但氢气化率却高出 44.24%, 充分说明 KOH 的加入极大地促进了水-气转换反应 (4) 的进行, 提高了气体产物中 H_2 的含量, 起到了降低反应温度, 缩短反应时间、温和反应条件的目的, 并在纯化气体产物的同时抑制了温室气体 CO_2 的排放, 有助于实现 PEG 废水处理无害化与资源化的统一。

3 结论

(1) 通过超临界水气化含 PEG 废水制取富氢气体, 进水 PEG 浓度的升高对气体产物中 H_2 含量有负影响, 而反应停留时间的延长有利于 H_2 的产生, 反应温度的提高导致气化效率极大的提升。反应停留时间为 50s 时, 随着反应温度从 400℃ 上升到 500℃, TOC 去除率、碳气化率和氢气化率分别从 35.79%, 33.37% 和 60.16% 升至 98.56%, 98.33% 和 141.82%。

(2) KOH 催化剂的加入能促进水-气转换反应进行, 从而显著提高 PEG 废水的气化效率, 反应温度 450℃、压力 25MPa、停留时间 30s 时, TOC 去除率和氢气化率分别从 77.72% 和 107.52% 升至 91.08% 和 186.06%。

参 考 文 献

- [1] Masaru Watanabe, Takafumi Sato, Hiroshi Inomata et al., Chemical Reactions of C1 Compounds in Near-Critical and Supercritical Water. *Chem. Res.*, 2004, **104**: 5803—5821
- [2] Calzavara Y., Jousset D. C., Boissonnet G. et al., Evaluation of Biomass Gasification in Supercritical Water Process for Hydrogen Production. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**: 615—631
- [3] Boukis N., Dim V., Habicht W. et al., Methanol Reforming in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**: 728—735
- [4] Masaru Watanabe, Hiroshi Inomata, Kunio Arai. Catalytic Hydrogen Generation from Biomass (glucose and cellulose) with ZrO_2 in Supercritical Water. *Biomass and Bioenergy*, 2002, **22**: 405—410
- [5] Rolf Hellenbrand, Dionissios Mantzavinos, Ian S Metcalfe et al., Integration of Wet Oxidation and Nanofiltration for Treatment of Recalcitrant Organics in Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**: 5054—5062
- [6] Dionissios Mantzavinos, Erkkuer mortaza Sahbazada et al., Assessment of Partial Treatment of Polyethylene Glycol Wastewaters by Wet Air Oxidation. *Wat. Res.*, 2000, **34**: 1620—1628
- [7] Dionissios Mantzavinos, Andrew G Livingston, Rolf Hellenbrand et al., Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycols: Mechanisms, Intermediates and Implications for Integrated Chemical/Biological Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**: 4219—4235
- [8] Dionissios Mantzavinos, Rolf Hellenbrand, Andrew G Livingston et al., Catalytic Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **11**: 99—119
- [9] Joshua D Taylor, Christopher M Herdman, Benjamin C Wu et al., Hydrogen Production in a Compact Supercritical Water Reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**: 1171—1178
- [10] IrGu Lee, MiSun Kim, Son-Ki Ilm, Gasification of Glucose in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 1182—1188
- [11] Jayant B Gadhre, Ran B Gupta. Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Suppression of Methane Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**: 4577—4585
- [12] Schieder H., Abbeh J., Boukis N. et al., Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, **17**: 145—153

THE CHARACTERISTICS OF HYDROGEN PRODUCTION FROM POLYETHYLENE GLYCOL WASTEWATER BY SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION

YAN Bo HU Cheng-sheng XIE Cheng WU Chaofei WEI Chao-hai

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT

The simulated polyethylene glycol (PEG) wastewater was gasified in supercritical water at a temperature range from 400°C to 500°C and the pressure of 25 MPa in a continuous reactor with the retention time of 10–50 s. The influence of PEG concentration, temperatures, retention time, and KOH catalysts on hydrogen-rich gases production from PEG gasification were investigated. As a result, the product gas was composed of hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide. The TOC_r (TOC remove efficiency), C_e (Carbon gasification efficiency) and H_e (hydrogen gasification efficiency) were 98.56%, 98.33% and 141.82% respectively at 500°C, 25 MPa, retention time 50 s. It has been concluded that the increase of PEG concentration would decrease the gasification efficiency and higher temperature and longer residence time have positive effect on gasification. The KOH catalysts could enhance PEG gasification at a lower reaction temperature, eliminate carbon monoxide and transform some carbon dioxide to inorganic salts, and then the H₂ content was increased. The TOC_r and H_e were 91.08% and 186.06% respectively when the reaction temperature was 450°C, pressure 25 MPa, retention time 50 s and KOH concentration 800 mg·l⁻¹. The results showed it is feasible that hydrogen-rich gases production from polyethylene glycol wastewater by supercritical water gasification.

Keywords supercritical water gasification polyethylene glycol hydrogen production.