

餐厨垃圾厌氧产氢净化工艺研究

唐弓斌^{1,2}, 陈一帆^{1,2}, 肖锋^{1,2}, 张姗姗^{1,2}, 唐彩珍³, 黄福川^{1,2*}

- (1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;
2. 广西石化资源加工与过程强化重点实验室, 广西南宁 530004;
3. 广西蓝德再生能源有限公司, 广西南宁 530007)

摘要:介绍了餐厨垃圾厌氧产氢的分离净化技术,包括深冷分离法、膜分离法、变压吸附法等。采用变压吸附技术设计了1套变压吸附制氢装置,给出了该系统的基本构成、操作流程以及工艺过程参数。

关键词:厌氧发酵产氢;变压吸附装置;氢气

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0183-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.044

Purification of hydrogen produced by anaerobic fermentation of food waste

TANG Gong-bin^{1,2}, CHEN Yi-fan^{1,2}, XIAO Feng^{1,2}, ZHANG Shan-shan^{1,2},
TANG Cai-zhen³, HUANG Fu-chuan^{1,2*}

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. Key Laboratory of Guangxi Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004, China; 3. Guangxi Bioland Renewable Energy Co., Ltd., Nanning 530007, China)

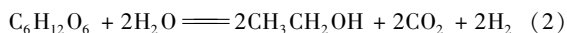
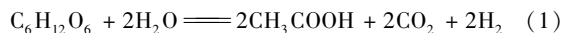
Abstract: The technologies for separation and purification of hydrogen produced by anaerobic fermentation of food waste are introduced, including cryogenic separation, membrane separation and pressure swing adsorption. One set of pressure swing adsorption unit is designed by the pressure swing adsorption technology. The relating basic structure, operation process and process parameters are also given.

Key words: hydrogen production by anaerobic fermentation; pressure swing adsorption unit; hydrogen

餐厨垃圾中的有机物含量丰富,也含有大量致病微生物,如沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、肝炎病毒等,这些致病微生物容易传播疾病,危害人类的健康^[1]。同时,它极易变质腐败,为苍蝇等害虫和病菌的传播创造合适的生存环境,若不进行有效处理会产生致癌物质,污染人类的生存环境^[2],严重影响人们的生活质量。从清华大学固体废物污染控制及资源化研究所的统计数据可知,我国城市每年产生餐厨垃圾6 000万t以上^[3]。目前,国内外对餐厨垃圾的技术处理方法主要有物理法、生物法和物理化学法等^[4]。其中,物理处理技术有粉碎直排处理、填埋处理;生物处理技术有好氧处理、厌氧处理以及蚯蚓分解处理;物理化学有热解法、湿热法^[5]。

厌氧处理技术是指一些专性厌氧微生物或兼性厌氧微生物在无氧条件下,将复杂的有机物分解成甲烷、二氧化碳、硫化氢、氢气和沼液的处理技术。厌氧生产甲烷技术早已推广应用。可是由于甲烷是京都议定书中控制的主要6种温室气体之一,实际

应用中其极易发生泄漏,存有增加温室效应的风险。而氢气是一种高能的清洁能源,且性价比远高于甲烷,因此厌氧产氢工艺技术具有巨大的发展前景。通常在自然状态下,大多数厌氧发酵产氢的细菌需要合适的温度、压力、湿度,在氢酶的催化下产氢气。在不同的条件下,厌氧发酵的最终产物可为丁酸、乙醇、乙醇和混合酸;同时副产品产生大量的氢气和二氧化碳^[5]。反应方程式如下:



研究表明,餐厨垃圾厌氧发酵产氢工业化过程可行。虽然现阶段没有进行工业化生产,但是鉴于氢气是未来最优选择的新燃料之一,研究餐厨垃圾厌氧发酵制造氢气的新工艺技术,对解决能源短缺和餐厨垃圾高附加值资源化利用有重要意义。

1 餐厨垃圾厌氧产氢的分离净化技术

相比其他制氢方法而言,生物制氢中的厌氧发

酵制氢具有产氢能力高、产氢细菌生长速率快、无需光源、工艺简单等优势,是较为理想的制氢方法之一。为进一步研究具有实际应用的厌氧发酵产氢技术,国内外专家和学者对高效产氢微生物的选育种和厌氧发酵产氢生态因子调控进行了大量的基础性研究工作。

在常温常压下,氢气是无色无味的气体,难溶于水。它的密度只有空气的 1/14,即在标准大气压 0℃下,密度为 0.089 g/L。在 -252.77℃时, H₂ 变成无色液体,在 -259.2℃时氢气变为雪花状固体。氢气是一种极易燃烧,容易发生泄漏爆炸的气体。由于纯氢的储存有一定危险性,因此在餐厨垃圾发酵产氢的过程中,对于研究提高氢气净化分离和安全储存的技术,以满足规模化生产的要求,就显得具有重要的现实意义。

实际上,餐厨垃圾厌氧发酵氢气过程中,除了获取的 H₂ 外,还伴随少量的 CH₄、CO₂、N₂ 和 H₂S 等气体产生。通常,氢气分离和净化的方法主要有深冷分离、膜分离以及变压吸附法(PSA),这 3 种工艺技术的分离原理不同,工艺技术特性也各具特点。

1.1 深冷分离法

深冷分离即低温分离,其原理是:利用不同物质的沸点差,把氢气中含有的其他组分气体,通过低温液化分离出去。深冷分离法是在早期的氢气分离和净化的工艺中主要使用的技术。氢气的标准沸点为 -252.75℃,甲烷、硫化氢、氮气和二氧化碳的沸点分别为 -161.5、-60.4、-195.8、-78.5℃,它们与氢气的沸点相差较大,容易从氢气中分离出来。该

技术适用于对氢气净化度要求不高的场合。

1.2 膜分离法

其原理是:选择只对氢气具有选择渗透性的膜材料来净化氢气。在一定温度下,通过膜两侧的压力差,使原料气体进行渗透分离。在利用可渗透性薄膜技术净化氢气的过程中,氢气富集在膜的渗透侧,而其他气体被挡在未渗透侧,从而达到分离的效果。该过程具有简单、高效、节能、分离效率高等特点。膜分离技术是现今本领域研究的重点之一。这项技术关键是膜材料的选择与制造。

1.3 变压吸附法

变压吸附法(pressing swing adsorption, PSA)原理是:利用原料气体相关组分在固体材料上被吸附特性的差异,以及吸附量随压力的变化而变化的特性,在加压条件下,吸附相应的气体。然后减压将被吸附的气体释放出来。如此周期循环,实现气体的分离和净化。这项技术的关键在于吸附材料的选择与工艺操作参数的控制。

综合考虑,在餐厨垃圾发酵产氢工艺中,采用变压吸附(PSA)工艺技术具有较明显的特性综合优势。

2 PSA 在餐厨垃圾发酵产氢工业化的工艺研究

变压吸附技术被广泛应用于多种气体的分离和净化,如氢气、一氧化碳、二氧化硫、甲烷等气体的分离与净化,空气分离制氧气和制氮气,废气的综合利用等^[6]。变压吸附与其他分离技术相比较具有以下

(上接第 182 页)

- [2] 谢新各,程丽华,王存峰. 济宁污水处理厂升级改造中试研究[J]. 青岛理工大学学报,2012,33(1):80-84.
- [3] Diya'uddeen B H, Daud W M A W, Aziz A R A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review[J]. Process Safety and Environmental Protection,2011,89(2):95-105.
- [4] 李捷,张杰. 温度对 A/O 工艺反硝化除磷效率的影响[J]. 中国给排水,2008,24(19):99-101.
- [5] 曹晓艳,龙腾锐,黄祥荣,等. 水解/AMBBR/好氧工艺和传统 A/O 工处理低碳源污水的对比研究[J]. 环境工程学报,2010,4(12):2776-2780.
- [6] 孙逊,谢新各,焦文海,等. MBBR 工艺强化污水脱氮除磷中试[J]. 中国给排水,2010,26(21):152-156.
- [7] 张楠,初里冰,丁鹏元,等. A/O 生物膜法强化处理石化废水及生物膜种群结构研究[J]. 中国环境科学,2015,35(1):80-86.
- [8] 许劲,洪国强,赵绪光,等. 水解酸化/MBBR 工艺处理中药废水的中试研究[J]. 中国给排水,2011,27(3):1-4.

- [9] 中丹康灵(北京)生物技术有限公司. 生物膜填料: CN, 201330132291. 6[P]. 2013-12-04.
- [10] 赵维电,王新华,高宝玉. A/O-生物膜系统处理煤化工工业废水[J]. 环境工程学报,2012,6(10):3481-3484.
- [11] 胡友彪,张文涛,黄周满. 温度对 MBBR 和 A/O 工艺中污染物去除效果比较[J]. 环境科学与技术,2012,35(2):178-181.
- [12] Mc Quarrie James P, Boltz Joshua P. Moving bed biofilm reactor technology process applications design and performance[J]. Water Environment Research,2011,83(6):560-575.
- [13] 刘建广,黄传伟,谢勇军,等. 两级 MBBR 深度处理高氨氮生活污水的研究[J]. 中国给排水,2011,27(3):90-93.
- [14] 赵一宁,汤兵,张忠华,等. 利用悬浮填料附着生物膜同步去除碳氮磷[J]. 环境工程学报,2012,6(12):4553-4558.
- [15] 周康群,刘晖,孙彦富,等. 一株源于污泥浓缩池厌氧除磷菌的分离、鉴定及特性研究[J]. 环境科学研究,2008,(4):38-42.
- [16] 彭赵旭,彭永臻,桂丽娟,等. 氨氮冲击负荷对硝化过程的短期影响[J]. 中国给排水,2010,26(11):9-12. ■

几个方面的优势:①投资小,设备简单,操作费用低,维护成本低。②节能经济,可在室温和压力不高的条件下工作,床层再生时不用加热。③产品净化度高且可灵活调节。产品的净化度可以到达99%,在较大范围内调节产品气中的氢气浓度。④自动化程度高,生产操作成本低。⑤环境效益好。吸附剂使用时间长,PSA装置的运行对环境无污染,几乎无三废产生。

在中小规模的气体分离和净化领域中,PSA分离技术占主要地位,具有能耗低、投资小、工艺流程简单、产品纯度高特点。但是在餐厨垃圾发酵产氢工艺中,应用PSA技术未见报道。本工艺介绍了一种餐厨垃圾发酵产氢的变压吸附工艺,为今后的餐厨垃圾发酵产氢工艺分离和净化氢气工业化推广进行探索。

传统的变压吸附工艺中,一般都是利用吸附剂吸附杂质气体。本研究利用吸附剂吸附氢气,将杂质气体过滤,从而获取高纯度的氢气。

2.1 变压吸附工艺开发的技术关键点

(1) 吸附

当两相组成一个体系时,其组成在两相界面与相内部是不同的,在两相界面处的成分产生了积蓄(浓缩),这种现象称为吸附^[7]。吸附分为化学吸附和物理吸附。物理吸附大体上可以分为选择性吸附、分子筛效应、通过微孔的扩散以及微孔中的凝聚等4种类型。其中选择性吸附是基本的,另外3种是伴随发生的。目前开发出的吸附技术大体有变压吸附、变温吸附、变浓度吸附^[8]。

(2) 吸附剂

吸附剂的主要特征是利用多孔结构选择性广和具有很大的比表面积。因为吸附剂是吸附工艺的基础与核心技术,所以吸附剂是该项工艺的关键^[9]。工业中常用的吸附剂有活性氧化铝、硅胶、活性炭、分子筛以及吸附树脂等;新兴吸附剂材料有碳纳米管(CNTs)材料和非碳纳米管材料。其中碳纳米管分为单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT),非碳纳米管中可作为吸附材料的有TiS₂、MoS₂等。

(3) 变压吸附塔

变压吸附为物理吸附。其吸附剂为整个装置的技术核心所在。吸附剂表面的分子与吸附质(被吸气体或液体)表面的分子由于具有分子力(即范德华力)而进行吸附。其特点是没有化学反应,吸附速度快且完全可逆。在本工艺中,变压吸附装置采

用2个及2个以上的吸附塔,使其交替循环进行,以保证吸附过程的连续进行。对于变压吸附循环过程,由吸附剂的再生方式分为常压解吸和真空解吸^[10]。变压吸附工艺当中,一个吸附塔主要由顺向升压、顺向吸附、逆向降压、逆向冲洗4个基本操作步骤组成1个循环。

2.2 变压吸附制氢装置

考虑到厌氧发酵产生的原料气中伴有CH₄、CO₂等杂质气体。为了使设备工艺简单,减少投资,开发高性价比的变压吸附制氢装置的技术关键在于吸氢材料的选择和工艺操作参数的确定。在吸附工艺中,能快速把氢气吸附或解吸出来,提高氢气的净化度,并将分离H₂后的原料气(主要是CH₄、CO₂)回收分离加以利用。

(1) 系统的操作流程

厌氧发酵所得原料气经初步脱水、脱硫化氢处理后进入吸附塔;利用吸附剂对氢气在不同的分压下有不同吸附容量、速度和吸附力,且在一定压力下对各组分有选择吸附的特性,通过加压吸附使原料气中的氢气被吸附与其他气体进行分离。当吸附饱和后,采取减压脱吸的办法,使被吸附的氢气解吸,达到连续分离所需气体的目的;同时使吸附剂获得再生。在本工艺操作中,未被吸附的甲烷和二氧化碳等气体被回收分离存储,以便加以利用。

(2) 系统的组成

变压吸附制氢装置基本构成如图1所示,主要包括气水分离器、油水分离器、压缩机、缓冲罐、吸附塔、深度脱水装置、传感器、真空系统、风机、氢气储气罐以及其他原料气体储存罐等。

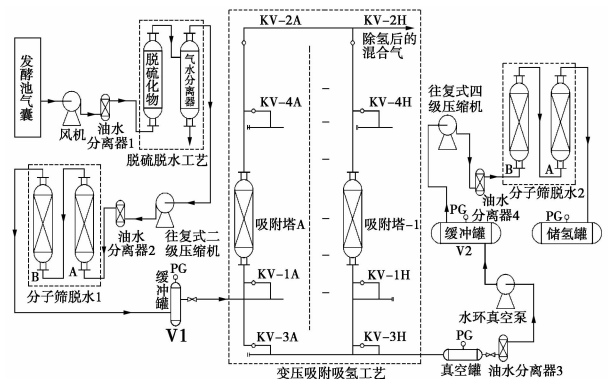


图1 系统基本构成

该系统设备的相关参数如下:①脱硫脱水工艺中,脱硫剂选用Fe₂O₃、Na₂SiO₃和木炭的混合物。脱硫塔的筒体和法兰封头用双头螺栓连接,以方便更换脱硫剂与检修;气水分离器选用挡板式分离器。

②初步脱水后的原料气经二级等熵压缩机增压降温,其一级压缩机和二级压缩机之后的冷却器能降低压缩气体的温度。压缩机最后的排气压力为 4 MPa,温度为 5 ~ 10℃,以满足氢气在吸附塔内的最佳吸附条件。③分子筛脱水系统中共有 2 套分子筛脱水装置,分 A、B 两塔,其筒体和法兰封头用双头螺栓连接,以方便更换分子筛与检修。④传感器是温度、流量、压力传感器。关于温度和流量的监测,选用叶片式流量传感器,其内置温度传感器;关于压力的监测,选用陶瓷压力传感器。⑤缓冲罐 V1 选用材料为 16MnR 的立式储罐;缓冲罐 V2 选用材料为 14Cr1MoR 的卧式储罐;每个缓冲罐的进气口设置一块防冲挡板。⑥吸附剂的选择,在分子筛脱水工艺中,选用颗粒状的分子筛 Al_2O_3 ,根据原料气流量选择分子筛的量;在变压吸附制氢工艺中,碳纳米管的间层距为 0.337 nm, H_2 的动力学直径为 0.289 nm,而 CO_2 、 CH_4 的动力学直径分别为 0.33、0.38 nm。因此碳纳米管能有效吸附氢分子,而把其他杂质气体排除。所以吸附剂选用颗粒状的单壁碳纳米管(SWNT),根据原料气的流量选择单壁碳纳米管的量。⑦吸附塔。考虑到原料气中含有氢气,因此吸附塔的筒体和上下封头都选用抗氢钢 15CrMoR 作为材料。吸附剂在吸附塔内均分平铺在注塑六边形填料上。⑧真空系统。抽真空系统中,选用水环真空泵。在真空泵与吸附塔之间配置 1 个 500 L 的真空罐,起缓冲作用,使系统运行平稳。⑨产品气经水环真空泵抽出后进入缓冲罐 V2,再经过往复式四级压缩机增压,每一级增压后的气体均经冷却管冷却,然后经油水分离、分子筛深度脱水,最后进入不锈钢 316L 的储氢罐。⑩本系统采用氦质谱检漏仪检测。

(3) 净化氢气的工艺过程参数

按原料气进口温度 25℃、101.325 kPa、流量 20 m³/h(体积分数 H_2 60%、 CO_2 30%、 CH_4 10%) 计算:①原料气由风机抽送入油水分离器初步脱水及颗粒物,然后依次进入脱硫塔脱硫和进入气水分离器除去游离水。②经步骤①脱硫和脱水后的原料气经往复式二级压缩机增压降温,增压至 3.8 ~ 4.0 MPa,温度 5 ~ 15℃。③步骤②所得高压低温的原料气依次经过油水分离器 2、分子筛脱水 1 然后进入缓冲罐 V1 后,经程控阀 KV-1A 从吸附塔底进入吸附塔的吸附剂床层,原料气中的氢气被吸附剂吸附下来,而净化气中的甲烷和二氧化碳经过吸附塔出口排出;当被吸附的氢气接近吸附剂床层出口

时,关闭吸附塔的原料气进口阀 KV-1A 和出口气阀 KV-2A,使吸附塔停止吸附;接着打开 KV-3A 进行减压脱吸过程,将吸附剂中吸附的氢气解吸出来,减压过程由水环真空泵抽真空完成;吸附床经抽真空后,打开 KV-4A 用稳定相同压力(3.5 ~ 4.0 MPa)气体(收集的甲烷和二氧化碳)对床层逆向升压至接近吸附压力,吸附床便开始进入下一个吸附循环过程。④步骤③所得氢气依次经真空罐和油水分离器后,由水环真空泵抽送入缓冲罐 V2。⑤经步骤④缓冲罐 V2 中的氢气由往复式四级压缩机增压降温(增压至 20.0 ~ 20.5 MPa,降温至 22 ~ 25℃),然后经分子筛深度脱水,最后得产品氢气进入储氢罐。

3 结语

餐厨垃圾厌氧产氢技术能够高效、高附加值解决餐厨垃圾资源化问题,并且能获取经济利益,但实现工业化应用尚需大量的基础研究和工程实践的工作。其工艺中尚需解决的问题主要包括以下几点。

(1) 选育培养具有高效产氢能力的菌种,以提高厌氧发酵过程中的产氢率。

(2) 调控优势菌种的微生物生态因子,选择和控制在适宜的厌氧发酵环境。

(3) 高效膜材料和吸附剂的选择与制造、优化变压吸附装置以及安全便捷的储氢设备等方面还需进一步研究。

参考文献

- [1] 李小卉. 餐厨垃圾的危害及综合治理对策[J]. 太原科技, 2006, (11): 24 - 25.
- [2] 方战强, 吴坚, 鲍伦军. 餐厨垃圾处置方法探讨[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2007, 9(1): 70 - 74.
- [3] 刘洁. 让放错地方的资源回归正途[N]. 烟台日报传媒集团, 2014 - 07 - 10(03).
- [4] 吴修文, 魏奎, 沙莎, 等. 国内外餐厨垃圾处理现状及发展趋势[J]. 农业装备与车辆工程, 2011, (12): 49 - 52, 62.
- [5] 林宋, 承中良, 张冉. 餐厨垃圾处理关键技术与设备[M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [6] 吴素芳. 氢能与制氢技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2014.
- [7] 化学工程手册(第 17 篇). 吸附及离子交换[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [8] 刘家祺. 分离过程与技术[M]. 天津: 天津大学出版社, 2001.
- [9] 黄国栋, 张华阳, 孙博, 等. 变压吸附装置提高氢气收率的优化措施[J]. 炼油技术与工程, 2009, (10): 22 - 24.
- [10] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. ■