



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110437884 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201910851666.0

C10J 3/82(2006.01)

(22)申请日 2019.09.10

C01B 3/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01F 11/18(2006.01)

申请公布号 CN 110437884 A

B82Y 40/00(2011.01)

(43)申请公布日 2019.11.12

审查员 贾小瑶

(73)专利权人 吉林大学

地址 130000 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 杨晓敏 王晓峰 朱燕超 田玉美
王子忱

(74)专利代理机构 长春市吉利专利事务所(普通合伙) 22206

代理人 李晓莉

(51)Int.Cl.

C10J 3/64(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种生物质炭催化制氢发电的方法

(57)摘要

一种生物质炭催化制氢发电的方法,属于生物质能源化工领域,包括:1)生物质热解生产热解气和热解炭;2)热解气引入中温蒸汽锅炉加热生产中温蒸汽,再引入高温蒸汽锅炉,同时引入中温蒸汽,燃烧加热至高温蒸汽温度;3)热解炭、催化剂从水炭反应回转炉顶端加入,与高温蒸汽逆流行进,进入反应区,与从水炭反应回转炉底端引入的高温蒸汽混合,反应生产氢气;4)富氢气体上行加热热解炭和催化剂并降温富氢气体;5)富氢气体引入水喷淋塔,净化除尘降温,再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除CO₂生产富氢气体,并副产纳米碳酸钙;本发明采用热解和水炭反应第二步法制备富氢气体,将低密度生物质能源变为高密度氢能源,大幅度降低了生物质发电成本。

1. 一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

步骤一、生物质热解:

生物质粉碎至粒径30mm~100mm,经斗氏提升机加入热解塔,调整进入热解区的氧含量,使热解段温度保持在600℃~700℃,热解0.5h~1.0h,生物质分解为热解气和热解炭;

步骤二、热解气生产高温蒸汽:

将所述步骤一中得到的600℃~700℃的热解气引入中温蒸汽锅炉间接加热生产温度为150℃~180℃的中温蒸汽,再同时将热解气和中温蒸汽引入高温蒸汽锅炉,燃烧加热至800℃~950℃,生产高温蒸汽;

步骤三、热解炭制氢:

将步骤二制备的高温蒸汽从带有倾角的水炭反应回转炉的底部加入,逆流上行,到达反应区;将步骤一制备的热解炭与催化剂混合后从带有倾角的水炭反应回转炉的顶部加入,顺流下行,到达反应区,在温度为800℃~950℃的条件下,进行水炭反应,产物气体经过水炭反应回转炉上部反应物加入区,加热热解炭和催化剂,同时降温产物气体温度,产物气体引入换热器回收热量,降温到100℃~150℃,引入水喷淋塔,净化除尘,降温至95℃~100℃,再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除CO₂生产富氢气体,并副产纳米碳酸钙;富氢气体引入发电机燃烧发电;

步骤四、水炭反应剩余固体从水炭反应回转炉的底部排出,降温后加入到碾压揉搓机中粉碎,风选分级,收集纳米C/SiO₂粉体,布袋除尘中收集的细粉作为水炭反应的催化剂的组分。

2. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉及水炭反应回转炉顺次首尾相连。

3. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述步骤三中的催化剂是以钾、钠、钙、镁、铁的氧化物或其盐中的一种或几种的组合。

4. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述步骤三控制反应温度为900℃~950℃、高温蒸汽和热解炭的质量比大于5,催化剂与热解炭的质量比为(1~3):100,使水炭反应按照 $C+2H_2O=2H_2+CO_2$ 进行,产物中氢气的体积百分比为50vol%~56vol%。

5. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述步骤三中控制反应温度为850℃~900℃、高温蒸汽和热解炭的质量比为(3~5):1、催化剂与热解炭的质量比为(10~15):100,使水炭反应按照 $C+H_2O=H_2+CO$ 进行,调整原料气中H₂、CO和CO₂的总当量比 $M=H_2/(CO+1.5CO_2)=2.0\sim 2.05$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述步骤三中控制反应温度为800℃~850℃、高温蒸汽和热解炭的质量比为(1~3):1、催化剂与热解炭的质量比为(5~9):100,生产富氢高能燃气,热值为5000大卡/m³。

7. 根据权利要求1所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于:所述步骤三中纳米碳酸钙的生产方法如下:

(1) 按照碳酸钙和硬脂酸磷酸酯的质量比为100:(2~3),将硬脂酸磷酸酯和浓度为15wt%氢氧化钙溶液加入到反应釜中搅拌混合均匀,形成有机化改性氢氧化钙水溶液;

(2) 将改性氢氧化钙水溶液引入喷淋塔顶端,向下喷淋,与逆流上行的富氢气体中的CO₂

进行碳化反应,生产纳米碳酸钙沉淀,过滤,滤饼转移到反应釜中,按固含量为15wt%加入去离子水搅拌分散后陈化4h,再通入含30vol%二氧化碳的混合气进行二次碳化反应,至pH值为7时停止反应,过滤,120℃干燥,制备出活性纳米碳酸钙。

8.根据权利要求7所述的一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于,所述步骤三回收的热量产生的热空气用于活性纳米碳酸钙的干燥工序。

一种生物质炭催化制氢发电的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能源化工领域,具体公开了一种生物质炭催化制氢发电的方法。

背景技术

[0002] 氢气被认为是未来最清洁能源的载体之一,能够从可再生资源获得,并将减少引起二氧化碳排放及使用化石原料所带来的环境问题。与处理生物质其他路线相比,热化学路线从生物质可持续制氢具有很大的工业潜力。当前的生物质热化学制氢途径主要包括生物质气化制氢、热解产物催化重整制氢、超临界水气化制氢等方法。

[0003] 稻壳热解发电,已经在国内外推广应用。在众多热解设备中,市场应用最多的是下吸式热解炉,稻壳从上部加入下行经过干燥区、热解区、降温区,热解产生热解气水洗干净,脱水后进入发电机燃烧发电,热解炭经过降温后从炉子底部排出。但是存在如下问题:(1) 利用率低。用于发电热解气体仅是稻壳的挥发分;(2) 资源浪费。热值较高的固定炭作为副产品排出,除小部分用于钢厂外,到目前为止还没有成为可以大规模利用的工业产品,不仅浪费资源,而且还污染环境;(3) 废水污染环境。在气体净化过程中,产生大量含酚焦油废水,无法处理严重污染环境。(4) 能源密度低。生物质作为能源存在含氧高、含氢少的先天不足。

[0004] 如何提高生物质能量密度、充分利用资源、解决废水污染环境的问题已经成为生物质作为能源的制约因素,成为生物质发电企业发展的障碍,因此现有技术中需要一种新的技术方案解决这些问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种生物质炭催化制氢发电的方法,采用热解和水炭反应二步法制备富氢气体,利用水中的氢拟补生物质作为能源存在含氢少、含氧多的先天不足,将低密度生物质能源变为高密度氢能源,能量密度大幅度提高,大幅度降低了生物质发电成本。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:一种生物质炭催化制氢发电的方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

[0007] 步骤一、生物质热解:

[0008] 生物质粉碎至粒径30mm~100mm,经斗氏提升机加入热解塔,调整进入热解区的氧含量,使热解段温度保持在600℃~700℃,热解0.5h~1.0h,生物质分解为热解气和热解炭;

[0009] 步骤二、热解气生产高温蒸汽:

[0010] 将所述步骤一中得到的600℃~700℃的热解气引入中温蒸汽锅炉间接加热生产温度为150℃~180℃的中温蒸汽,再同时将热解气和中温蒸汽引入高温蒸汽锅炉,燃烧加热至800℃~950℃,生产高温蒸汽;

[0011] 步骤三、热解炭制氢：

[0012] 将步骤二制备的高温蒸汽从带有倾角的水炭反应回转炉的底部加入，逆流上行，到达反应区；将步骤一制备的热解炭与催化剂混合后从带有倾角的水炭反应回转炉的顶部加入，顺流下行，到达反应区，在温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的条件下，进行水炭反应，产物气体经过水炭反应回转炉上部反应物加入区，加热热解炭和催化剂，同时降温产物气体温度，产物气体引入换热器回收热量，降温到 $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，引入水喷淋塔，净化除尘，降温至 $95^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除 CO_2 生产富氢气体，并副产纳米碳酸钙；富氢气体引入发电机燃烧发电；

[0013] 步骤四、水炭反应剩余固体从水炭反应回转炉的底部排出，降温后加入到碾压揉搓机中粉碎，风选分级，收集纳米C/ SiO_2 粉体，布袋除尘中收集的粉体作为水炭反应的催化剂的组分。

[0014] 进一步，所述热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉及水炭反应回转炉顺次首尾相连。

[0015] 进一步，所述步骤三中的催化剂是以钾、钠、钙、镁、铁的氧化物或其盐中的一种或几种的组合。

[0016] 优选地，所述步骤三控制反应温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 、高温蒸汽和热解炭的质量比大于5，催化剂与热解炭的质量比为 $(1\sim 3):100$ ，使水炭反应按照 $\text{C}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2+\text{CO}_2$ 进行，产物中氢气的体积百分比为 $50\text{vol}\%\sim 56\text{vol}\%$ 。

[0017] 优选地，所述步骤三中控制反应温度为 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、高温蒸汽和热解炭的质量比为 $(3\sim 5):1$ 、催化剂与热解炭的质量比为 $(10\sim 15):100$ ，使水炭反应按照 $\text{C}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{CO}$ 进行，调整原料气中 H_2 、 CO 和 CO_2 的总当量比 $M=\text{H}_2/(\text{CO}+1.5\text{CO}_2)=2.0\sim 2.05$ 。

[0018] 优选地，所述步骤三中控制反应温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、高温蒸汽和热解炭的质量比为 $(1\sim 3):1$ 、催化剂与热解炭的质量比为 $(5\sim 9):100$ ，生产富氢高能燃气，热值为 $5000\text{大卡}/\text{m}^3$ 。

[0019] 进一步，所述步骤三中纳米碳酸钙的生产方法如下：

[0020] (1) 按照碳酸钙和硬脂酸磷酸酯的质量比为 $100:(2\sim 3)$ ，将硬脂酸磷酸酯和浓度为 $15\text{wt}\%$ 氢氧化钙溶液加入到反应釜中搅拌混合均匀，形成有机化改性氢氧化钙水溶液；

[0021] (2) 将改性氢氧化钙水溶液引入喷淋塔顶端，向下喷淋，与逆流上行的富氢气体中的 CO_2 进行碳化反应，生产纳米碳酸钙沉淀，过滤，滤饼转移到反应釜中，按固含量为 $15\text{wt}\%$ 加入去离子水搅拌分散后陈化 4h ，再通入含 $30\text{vol}\%$ 二氧化碳的混合气进行二次碳化反应，至 pH 值为7时停止反应，过滤， 120°C 干燥，制备出活性纳米碳酸钙。

[0022] 所述步骤三回收的热量产生的热空气用于活性纳米碳酸钙的干燥工序。

[0023] 通过上述设计方案，本发明可以带来如下有益效果：

[0024] 1、生物质制氢过程中焦油的存在是现有工艺中难以克服的困难，本发明采用先热解、缺氧降解、再气化的方法，在气化前，将焦油分子降低为小分子。

[0025] 2、现有以煤为原料的水煤气反应过程中，通氧加热升温、再通水蒸气反应，降温后再通氧升温循环操作，涉及到多次冲洗换气过程，操作比较复杂。本发明采用生物质热解，热解气加热锅炉生产中温蒸汽，热解气缺氧燃烧加热中温蒸汽为高温蒸汽，高温蒸汽与热解炭水炭反应生产富氢气体的方法，实现连续化生产。

[0026] 3、缺氧燃烧过程也是焦油降解过程,达到温度后,过量的热解气随着高温蒸汽进入气化炉,参与水炭反应和蒸汽重整,小分子焦油进一步降解,生产富氢气体。

[0027] 4、本发明将热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉、水炭反应回转炉首尾相连,衔接紧密,避免能量损失,更主要优势是容易规模放大和连续给料。

[0028] 5、在燃烧加热蒸汽过程中,缺氧燃烧控制反应温度,燃烧尾气中不含氧,保证后续工序中在不含氧状态下进行,操作安全。

[0029] 6、富氢气体可以净化制氢,也可以直接燃烧发电,提高生物质发电效率,由1W/1.8Kg生物质提高到10W/Kg。

[0030] 7、采用本发明提出的技术方案,在催化剂作用下,1吨生物质炭最多能将3吨水转化为富氢气体,利用水中的氢拟补生物质作为能源存在含氢少、含氧多的先天不足,将低密度生物质能源变为高密度氢能源,能量密度大幅度提高,从2GJ/m³提升到25GJ/m³,大幅度降低了生物质发电成本。

具体实施方式

[0031] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。为了避免混淆本发明的实质,公知的方法和过程并没有详细的叙述。

[0032] 实施例1

[0033] 一种生物质炭催化制氢发电的方法,该方法包括如下步骤:

[0034] 步骤一、生物质热解

[0035] 生物质粉碎至粒径30mm~100mm,经斗氏提升机加入热解塔,调整进入热解区的氧含量,使热解段温度保持在600℃~700℃,热解0.5h~1.0h,生物质分解为热解气和热解炭;

[0036] 步骤二、热解气生产高温蒸汽

[0037] 将所述步骤一中得到的600℃~700℃的热解气引入蒸汽锅炉加热生产中温蒸汽,再同时将热解气和中温蒸汽引入高温蒸汽锅炉,燃烧加热至800℃~950℃,生产高温蒸汽;

[0038] 步骤三、热解炭制氢

[0039] 本实施例以燃烧发电为主要目的,将步骤二制备的高温蒸汽从带有倾角的水炭反应回转炉的底部加入,逆流上行,到达反应区;将步骤一制备的热解炭与催化剂混合后从带有倾角的水炭反应回转炉的顶部加入,顺流下行,到达反应区,高温蒸汽和热解炭的质量比为(1~3):1、催化剂与热解炭的质量比为(5~9):100,在温度为800℃~850℃的条件下,进行水炭反应,反应产物中包含H₂、CO、CH₄、CO₂及少量其他有机小分子,产物气体经过水炭反应回转炉上部反应物加入区,加热热解炭和催化剂,同时降温产物气体温度,产物气体引入换热器回收热量,降温到100℃~150℃,引入水喷淋塔,净化除尘,降温至95℃~100℃,再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除CO₂生产富氢气体,并副产纳米碳酸钙;富氢气体引入发电机燃烧发电;

[0040] 步骤四、将热解炭制氢的水炭反应剩余固体从水炭反应回转炉底部排出,转移到双螺杆粉碎机中,经双螺杆挤压揉搓球磨处理,经风送筛选出粒径为小于35μm的粉状C/SiO₂,粒径大于35μm的微粉返回双螺杆粉碎机重复粉碎筛选;

[0041] 步骤五、将粒径小于 $35\mu\text{m}$ 的粉状C/SiO₂,转移至碾压揉搓粉碎机中,自动调整压力从0.5MPa至1.5MPa,反复碾压揉搓15min,打开阀门,经碾压揉搓机的环辊挤出粉体,风送至分级机中,分级出粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的纳米C/SiO₂粉体,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉体返回碾压揉搓粉碎机中再次粉碎,收集布袋除尘中的粉体作为催化剂的组分返回步骤三利用。

[0042] 所述热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉及水炭反应回转炉顺次首尾相连,紧密衔接,反应连续进行,避免能量损失。

[0043] 所述催化剂是以钾、钠、钙、镁、铁的氧化物或其盐中的一种或几种的组合,如:氧化钾、氧化钙、氯化钾、氯化钙、硫酸钾等。

[0044] 所述步骤三中纳米碳酸钙的生产方法如下:

[0045] (1) 按照碳酸钙和硬脂酸磷酸酯的质量比为100:(2~3),将硬脂酸磷酸酯和浓度为15wt%氢氧化钙溶液加入到反应釜中搅拌混合均匀,形成有机化改性氢氧化钙水溶液;

[0046] (2) 将改性氢氧化钙水溶液引入喷淋塔顶端,向下喷淋,与逆流上行的富氢气体中的CO₂进行碳化反应,生产纳米碳酸钙沉淀,过滤,滤饼转移到反应釜中,按固含量为15wt%加入去离子水搅拌分散后陈化4h,再通入含30vol%二氧化碳的混合气进行二次碳化反应,至pH值为7停止反应,过滤,120℃干燥,制备出活性纳米碳酸钙。

[0047] 所述步骤三回收的热量产生的热空气用于活性纳米碳酸钙的干燥工序。

[0048] 实施例2

[0049] 一种生物质炭催化制氢发电的方法,该方法包括如下步骤:

[0050] 步骤一、生物质热解

[0051] 生物质粉碎至粒径30mm~100mm,经斗氏提升机加入热解塔,调整进入热解区的氧含量,使热解段温度保持在600℃~700℃,热解0.5h~1.0h,生物质分解为热解气和热解炭;

[0052] 步骤二、热解气生产高温蒸汽

[0053] 将所述步骤一中得到的600℃~700℃的热解气引入蒸汽锅炉加热生产中温蒸汽,再直接引入燃烧炉燃烧,同时引入中温蒸汽,燃烧加热至800℃~950℃生产高温蒸汽;

[0054] 步骤三、热解炭制氢

[0055] 本实施例以生物质制合成气为主,将步骤二制备的高温蒸汽从带有倾角的水炭反应回转炉的底部加入,逆流上行,到达反应区;将步骤一制备的热解炭与催化剂混合后从带有倾角的水炭反应回转炉的顶部加入,顺流下行,到达反应区,高温蒸汽和热解炭的质量比为(3~5):1、催化剂与热解炭的质量比为(10~15):100,在温度为850℃~900℃的条件下,进行水炭反应,使水炭反应按照 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$ 进行,调整原料气中H₂、CO和CO₂的总当量比 $M = \text{H}_2 / (\text{CO} + 1.5\text{CO}_2) = 2.0 \sim 2.05$,产物气体经过水炭反应回转炉上部反应物加入区,加热热解炭和催化剂,同时降温产物气体温度,产物气体引入换热器回收热量,降温到100℃~150℃,引入水喷淋塔,净化除尘,降温至95℃~100℃,再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除CO₂生产富氢气体,并副产纳米碳酸钙;富氢气体引入发电机燃烧发电;

[0056] 步骤四、将热解炭制氢的水炭反应剩余固体从水炭反应回转炉底部排出,转移到双螺杆粉碎机中,经双螺杆挤压揉搓球磨处理,经风送筛选出粒径为小于 $35\mu\text{m}$ 的粉状C/SiO₂,粒径大于 $35\mu\text{m}$ 的微粉返回双螺杆粉碎机重复粉碎筛选;

[0057] 步骤五、将粒径小于 $35\mu\text{m}$ 的粉状C/SiO₂,转移至碾压揉搓粉碎机中,自动调整压力

从0.5MPa至1.5MPa,反复碾压揉搓15min,打开阀门,经碾压揉搓机的环辊挤出粉体,风送至分级机中,分级出粒径小于1 μ m的纳米C/SiO₂粉体,粒径大于1 μ m的粉体返回碾压揉搓粉碎机中再次粉碎,收集布袋除尘中的粉体作为催化剂的组分返回步骤三利用。

[0058] 所述热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉及水炭反应回转炉顺次首尾相连,紧密衔接,反应连续进行,避免能量损失。

[0059] 所述催化剂是以钾、钠、钙、镁、铁的氧化物或其盐中的一种或几种的组合,如:氧化钾、氧化钙、氯化钾、氯化钙、硫酸钾等。

[0060] 所述步骤三中纳米碳酸钙的生产方法如下:

[0061] (1) 按照碳酸钙和硬脂酸磷酸酯的质量比为100:(2~3),将硬脂酸磷酸酯和浓度为15wt%氢氧化钙溶液加入到反应釜中搅拌混合均匀,形成有机化改性氢氧化钙水溶液;

[0062] (2) 将改性氢氧化钙水溶液引入喷淋塔顶端,向下喷淋,与逆流上行的富氢气体中的CO₂进行碳化反应,生产纳米碳酸钙沉淀,过滤,滤饼转移到反应釜中,按固含量为15wt%加入去离子水搅拌分散后陈化4h,再通入含30vol%二氧化碳的混合气进行二次碳化反应,至pH=7停止反应,过滤,120℃干燥,制备出活性纳米碳酸钙。

[0063] 所述步骤三回收的热量产生的热空气用于活性纳米碳酸钙的干燥工序。

[0064] 实施例3

[0065] 一种生物质炭催化制氢发电的方法,该方法包括如下步骤:

[0066] 步骤一、生物质热解

[0067] 生物质粉碎至粒径30mm~100mm,经斗氏提升机加入热解塔,调整进入热解区的氧含量,使热解段温度保持在600℃~700℃,热解0.5h~1.0h,生物质分解为热解气和热解炭;

[0068] 步骤二、热解气生产高温蒸汽

[0069] 将所述步骤一中得到的600℃~700℃的热解气引入蒸汽锅炉加热生产中温蒸汽,再直接引入燃烧炉燃烧,同时引入中温蒸汽,燃烧加热至800℃~950℃生产高温蒸汽;

[0070] 步骤三、热解炭制氢

[0071] 本实施例以生物质制氢为主,将步骤二制备的高温蒸汽从带有倾角的水炭反应回转炉的底部加入,逆流上行,到达反应区;将步骤一制备的热解炭与催化剂混合后从带有倾角的水炭反应回转炉的顶部加入,顺流下行,到达反应区,高温蒸汽和热解炭的质量比大于5,催化剂与热解炭的质量比为(1~3):100,在温度为900℃~950℃的条件下,进行水炭反应,使水炭反应按照 $C+2H_2O=2H_2+CO_2$ 进行,产物中氢气的体积百分比为50vol%~56vol%,产物气体经过水炭反应回转炉上部反应物加入区,加热热解炭和催化剂,同时降温产物气体温度,产物气体引入换热器回收热量,降温到100℃~150℃,引入水喷淋塔,净化除尘,降温至95℃~100℃,再引入氢氧化钙水溶液喷淋塔除CO₂生产富氢气体,并副产纳米碳酸钙;富氢气体引入发电机燃烧发电;

[0072] 步骤四、将热解炭制氢的水炭反应剩余固体从水炭反应回转炉底部排出,转移到双螺杆粉碎机中,经双螺杆挤压揉搓球磨处理,经风送筛选出粒径为小于35 μ m的粉状C/SiO₂;大于35 μ m的微粉返回双螺杆粉碎机重复粉碎筛选;

[0073] 步骤五、将粒径小于35 μ m的粉状C/SiO₂,转移至碾压揉搓粉碎机中,自动调整压力从0.5MPa至1.5MPa,反复碾压揉搓15min,打开阀门,经碾压揉搓机的环辊挤出粉体,风送至

分级机中,分级出粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的纳米C/SiO₂粉体,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉体返回碾压揉搓机中再次粉碎,收集布袋除尘中的粉体作为催化剂的组分返回步骤三利用。

[0074] 所述热解塔、中温蒸汽锅炉、高温蒸汽锅炉及水炭反应回转炉顺次首尾相连,紧密衔接,反应连续进行,避免能量损失。

[0075] 所述催化剂是以钾、钠、钙、镁、铁的氧化物或其盐中的一种或几种的组合,如:氧化钾、氧化钙、氯化钾、氯化钙、硫酸钾等。

[0076] 所述步骤三中纳米碳酸钙的生产方法如下:

[0077] (1) 按照碳酸钙和硬脂酸磷酸酯的质量比为100:(2~3),将硬脂酸磷酸酯和浓度为15wt%氢氧化钙溶液加入到反应釜中搅拌混合均匀,形成有机化改性氢氧化钙水溶液;

[0078] (2) 将改性氢氧化钙水溶液引入喷淋塔顶端,向下喷淋,与逆流上行的富氢气体中的CO₂进行碳化反应,生产纳米碳酸钙沉淀,过滤,滤饼转移到反应釜中,按固含量为15wt%加入去离子水搅拌分散后陈化4h,再通入含30vol%二氧化碳的混合气进行二次碳化反应,至pH值为7时停止反应,过滤,120℃干燥,制备出活性纳米碳酸钙。

[0079] 所述步骤三回收的热量产生的热空气用于活性纳米碳酸钙的干燥工序。

[0080] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,但是对于本领域的普通技术人员而言,可以在不脱离权利要求所述的本发明的精神和原理的情况下对这些实施例进行多种变化、修改和替换,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围之内。