



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103396835 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201310273025. 4

(22) 申请日 2013. 07. 01

(73) 专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037 号

(72) 发明人 刘欢 姚洪 胡红云 张强 刘鹏
罗光前

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 李智

(51) Int. Cl.

C10J 3/00 (2006. 01)

C02F 11/00 (2006. 01)

C02F 11/12 (2006. 01)

C02F 11/10 (2006. 01)

B01J 20/20 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0411880 A1, 1991. 02. 06, 全文.

JP 2004-49974 A, 2004. 02. 19, 全文.

CN 1986788 A, 2007. 06. 27, 全文.

CN 102408178 A, 2012. 04. 11, 说明书第

【0016】-【0020】段.

CN 101302065 A, 2008. 11. 12, 全文.

CN 102557361 A, 2012. 07. 11, 全文.

CN 103031157 A, 2013. 04. 10, 全文.

何丕文等. 水蒸气流量对污水污泥气化产气特性的影响.《湖北农业科学》. 2013, 第 52 卷 (第 11 期), 2529-2531.

审查员 张盼

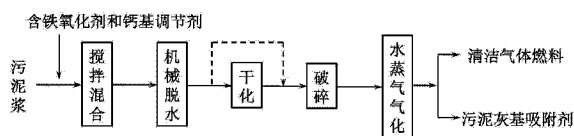
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法,其步骤为:向污泥浆中依次添加含铁氧化剂和钙基调节剂,搅拌混合并进行机械脱水得到脱水污泥;对脱水污泥经破碎后进行水蒸气气化,制得富含H₂、CO、CH₄的清洁气体燃料,气化所得固体产物即为污泥灰基吸附剂。本发明从污泥处理处置及资源利用一体化的角度出发,将改善污泥气化特性、提高固体产物吸附活性过程植入复合调理脱水过程,采用湿法混合方式使具有催化活性的含铁氧化剂和钙基调节剂在污泥颗粒中分布更加均匀,利用二者之间的协同效应提高气化过程中气体燃料的生成量和固体产物的催化活性,并抑制整个过程中污染物的释放,实现了低成本、低能耗、低污染、高产量的污泥利用。



CN 103396835 B

1. 一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法,包括如下步骤:

向污泥浆中依次添加含铁氧化剂和钙基调节剂,搅拌混合并进行机械脱水得到脱水污泥;

对得到的脱水污泥破碎后直接进行水蒸气气化,制得富含 H_2 、 CO 、 CH_4 的清洁气体燃料,气化所得固态产物即为污泥灰基吸附剂;

所述含铁氧化剂具体包括依次加入的按污泥干基重量比的以下几种组分: H_2SO_4 或 CH_3COOH 为 $0\% \sim 3\%$; $FeSO_4$ 或 $Fe_2(SO_4)_3$ 或 $Fe_2(S_2O_8)_3$ 为 $0.3\% \sim 15\%$; H_2O_2 为 $0\% \sim 3\%$;

所述钙基调节剂为 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 中的一种或几种混合,所述钙基调节剂的用量为污泥干基重量的 $5\% \sim 50\%$;

所述水蒸气气化温度为 $600^\circ C \sim 1000^\circ C$,水碳比为 $1.2 \sim 2.2:1$;

所述脱水污泥破碎成粒径为 $0.045mm \sim 5mm$ 的污泥颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还向钙基调节剂掺入其质量的 $30\% \sim 80\%$ 的煤粉。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,在对脱水污泥破碎前还对其进行短时热干化,干化温度为 $45^\circ C \sim 200^\circ C$,干化时间为 $5min \sim 30min$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述污泥浆为市政污泥和 / 或造纸污泥和 / 或含油污泥,其含水率为 $90\% \sim 99\%$ 。

5. 按照权利要求 1 ~ 4 任意一项权利要求所述方法制备得到的富含 H_2 、 CO 、 CH_4 的清洁气体燃料和污泥灰基吸附剂。

一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于污泥处理处置及资源化利用领域,具体涉及一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法。

背景技术

[0002] 污泥是污水处理的副产物,其亲水性强,有机物含量通常高达 40% ~ 80%,容易腐化发臭。近年来,随着全国大批污水处理厂的新建及改扩建,污泥量急剧增加,直接排入环境,容易造成严重的二次污染。但若采取恰当的措施,污泥能“变废为宝”,除了完成减量化、稳定化、无害化的固体废弃物处理处置目标外,还能实现其有效的资源化。

[0003] 目前,污泥资源化利用技术发展迅速,其中制备气体燃料和碳基吸附剂均能有效的将污泥转化为高附加值产品,因此得到了广泛的研究和认可。中国专利 CN101775315A、CN102994152A、CN202705199U、CN202193763U、CN202881204U 均是从气化炉型的开发方面,提高污泥气化效率。中国专利 CN102557361A 公开了一种污泥气化方法,将加入絮凝剂,和酸处理后的污泥浆分层,取沉淀物送入气化反应器,致使含碳物质与超临界水发生气化反应,获得气体燃料。

[0004] 在污泥基吸附剂的制备方面,现有技术都从开发不同的活化方法入手,充分利用有机质制备污泥活性炭。例如,中国专利 CN100418621C 采用 $ZnCl_2$ 溶液与污泥混合,经热解、洗涤后制得湿污泥碳化吸附剂。中国专利 CN101559354B、CN101537342B、CN101869825B 分别选择了固体 $NaHCO_3$ 、十六烷基三甲基溴化铵等表面活性剂、含巯基水性聚氨酯乳液作为化学活化剂,提高污泥活性炭的活性。CN102728321A、CN102886247A 将市政污泥分别与废轮胎和氧化铝工业赤泥混合,再经过后续浸渍、碳化等过程制备吸附剂。

[0005] 现有技术尚未解决的问题是:

[0006] (1) 将污泥分别制备成气体燃料或吸附剂,无法同时利用污泥中的有机及无机成分,实现最大限度地资源化利用;

[0007] (2) 在制备过程中,尤其是碳化、热解或气化阶段,高温会使得污泥中的 N 和 S 以含硫含氮气体污染物的形式释放,因此在资源化利用及污染物减排方面未能实现和谐统一。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种高产率、低能耗、低污染的污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法。

[0009] 为了实现上述发明目的,本发明实施例的技术方案如下:

[0010] 一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法,包括如下步骤:

[0011] 向污泥浆中依次添加含铁氧化剂和钙基调节剂,搅拌混合并进行机械脱水得到脱水污泥;

[0012] 对得到的脱水污泥破碎后直接进行水蒸气气化,制得富含 H_2 、 CO 、 CH_4 的清洁气体燃料,气化所得固态产物即为污泥灰基吸附剂。

[0013] 进一步地,所述含铁氧化剂具体包括依次加入的按污泥干基重量比的以下几种组分: H_2SO_4 或 CH_3COOH 为0%~3%; FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ 为0.3%~15%; H_2O_2 为0%~3%。

[0014] 进一步地,所述钙基调节剂为 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 中的一种或几种混合,所述钙基调节剂的用量为污泥干基重量的5%~50%。

[0015] 进一步地,还向钙基调节剂掺入其质量的30%~80%的煤粉。

[0016] 进一步地,在对脱水污泥破碎前还对其进行短时热干化,干化温度为 45°C ~ 200°C ,干化时间为0min~30min。

[0017] 进一步地,水蒸气气化温度为 600°C ~ 1000°C ,水碳比为1.2~2.2:1。

[0018] 进一步地,破碎后的污泥颗粒粒径为0.045mm~5mm。

[0019] 进一步地,所述污泥浆为市政污泥和/或造纸污泥和/或含油污泥,其含水率为90%~99%。

[0020] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,效果及优势体现在:

[0021] 由于本发明将改善污泥气化特性、提高固体产物吸附活性过程植入复合调理脱水过程。相比物理混合、浸渍和离子交换,采用湿法混合方式使具有催化作用或提高热值作用的物质与污泥颗粒混合更充分、分布更均匀,从而更加有效地提高污泥气化的产气率,尤其是产氢率。直接利用残留在泥饼中的铁盐、钙盐(或钙盐与煤粉的混合物),还能减少药剂及操作成本,实现节能高效的污泥有机质的资源化利用。

[0022] 同时,铁盐、钙盐与污泥灰基质的相互作用,可有效提高固态产物的孔隙率及比表面积,并增加Ca含量,所制得的污泥基吸附剂具有较高的吸附活性,实现无机残留物的高值利用。

[0023] 此外,在整个气化过程中,铁盐和钙盐的热化学转化产物能有效固定污泥中的硫,并促进污泥中的N向 N_2 转化、减少 SO_x 、 NO_x 及其前驱物的生成,有效控制污染物的排放,实现了低成本、高产量、低污染的污泥气化及吸附剂制备。

附图说明

[0024] 图1是本发明方法流程示意图。

具体实施方式

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0026] 本发明提供了一种污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法。原料污泥浆包括市政污泥、造纸污泥及含油污泥等,含水率为90%~99%。流程如图1所示:

[0027] 向污泥浆中加入含铁氧化剂和钙基调节剂进行复合调理,然后采用机械脱水。固液分离后,含铁氧化剂及钙基调节剂分别以铁盐(包括亚铁盐)、钙盐(或钙盐与改性煤粉的混合物)的形式存在于固相的泥饼中。

[0028] 从脱水到气化有两条实施路径：

[0029] 一种是，将脱水污泥置于 45℃～200℃ 下干燥 5min～30min，然后破碎成粒径为 0.045mm～5mm 的污泥颗粒后，再进行水蒸气气化。由于经过复合调理改性过程，污泥中水分的存在形式发生改变，极易蒸发，因此干化过程耗时短，耗能低。

[0030] 另一种是，将脱水污泥破碎成粒径为 0.045mm～5mm 的污泥颗粒后，直接送至汽化炉。残存水分可代替部分气化介质，减少水蒸气用量。此外，相比外部添加的水蒸气，颗粒内部蒸发出的水分与污泥碳基质接触更紧密，气化效果更好。水分在高温下的瞬间蒸发使得固体残留物中产生更大更多的孔隙结构。

[0031] 水蒸气气化过程与吸附剂制备过程同步，控制水碳比为 1.2～2.2:1，反应温度为 600℃～1000℃。残留在泥饼中的含铁氧化剂及钙基调节剂均匀分散在污泥颗粒内部，增加了污泥中 Fe、Ca、C 等元素的含量，并从三个方面起作用：

[0032] 在制取气体燃料方面，铁盐能提高污泥气化的反应速率，补充的 C 源能提高 CO、CH₄、烃类气体的产量。高活性 CaO 促进了污泥颗粒表面碳氢键和碳碳键的断裂，导致大分子分解成小分子，并在颗粒中形成孔隙结构，增大了污泥颗粒的比表面积。同时，CaO 能催化焦油的裂解 ($C_nH_m \rightleftharpoons C_{n-x}H_{m-y} + H_2 + CH_4 + C$) 并实现二氧化碳的捕获 ($CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$)，使得水气变换反应 ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$)、水蒸汽气化反应 ($C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$) 和水汽重整反应 ($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$; $C_nH_mO_p + (2n-p)H_2O \rightleftharpoons nCO_2 + (\frac{1}{2}m + 2n-p)H_2$) 向右移动，从而有效的提高合成气尤其是氢气产量。

[0033] 在对吸附剂性能影响方面，同上述原理一致，剩余的固体产物孔隙发达且富含高活性氧化钙，尤其适合于含硫气体的吸附和脱除。

[0034] 在污染物控制方面，钙盐与铁盐之间发生协同效应，与污泥中的 N 反应，从而减少 NO_x 及其前驱物的生成。此外，钙盐与污泥中微量的 S 或含铁氧化剂中的 S 相互作用，生成 CaSO₄、CaSO₃ 等，抑制了含硫气体的释放。

[0035] 含铁氧化剂具体包括依次加入的按污泥干基重量比的以下几种组分：H₂SO₄ 或 CH₃COOH 为 0%～3%；FeSO₄ 或 Fe₂(SO₄)₃ 或 Fe₂(S₂O₈)₃ 为 0.3%～15%；H₂O₂ 为 0%～3%，上述组分可以任意组合。

[0036] 所述钙基调节剂为 CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃ 中的一种或几种混合，所述钙基调节剂的用量为污泥干基重量的 5%～50%。

[0037] 现以具体的污泥同时制备清洁气体燃料和吸附剂的方法为例，对本发明进行进一步详细说明。

[0038] 实施例 1

[0039] 取含水率为 99% 的市政污泥，向污泥浆中依次加入固态 FeSO₄，投量为污泥干基重量的 11%，混合均匀后加入 H₂O₂，投量为污泥干基重量的 0.9%，搅拌反应 15min；再加入 30%CaO 作为钙基调节剂，混匀。

[0040] 采用板框压滤机脱水后，将所得脱水污泥破碎成粒径为 0.5mm～2mm 的污泥颗粒。直接进行水蒸气气化，气化温度为 800℃，水碳比为 1.2:1。

- [0041] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 500mL/gDS、350mL/gDS、63mL/gDS。
- [0042] 所制得污泥灰基吸附剂 BET 比表面积为 $182m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 34%。
- [0043] 实施例 2
- [0044] 取含水率为 95% 的造纸污泥，向污泥浆中依次加入 0.5% 的 H_2SO_4 溶液、0.3% 的 $FeSO_4$ 溶液，0.6% 的 H_2O_2 ，搅拌反应 10min；再加入 50% 的钙基调节剂，混匀。钙基调节剂为 CaO、 $CaCO_3$ 与煤粉的混合物，煤粉掺量为钙基调节剂重量的 80%。
- [0045] 采用离心脱水，将所得脱水污泥在 $45^\circ C$ 下烘干 30min，然后破碎成粒径为 0.045mm ~ 0.106mm 的污泥颗粒。接下来，于 $1000^\circ C$ 下进行水蒸气气化，水碳比为 2.2:1。
- [0046] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 800mL/gDS、890mL/gDS、160mL/gDS。
- [0047] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 $297m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 10%。
- [0048] 实施例 3
- [0049] 取含水率为 90% 的含油污泥，向污泥浆中依次加入 3% 的 H_2SO_4 溶液、15% 的 $FeSO_4$ 溶液，3% 的 H_2O_2 ，反应 30min；再加入 15% 的 $Ca(OH)_2$ ，搅拌混合。
- [0050] 采用带式压滤机脱水，将所得脱水污泥在 $200^\circ C$ 下烘干 5min，然后破碎成粒径为 0.180mm ~ 0.250mm 的污泥颗粒。接下来，于 $600^\circ C$ 下进行水蒸气气化，水碳比为 1.7:1。
- [0051] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 280mL/gDS、130mL/gDS、68mL/gDS。
- [0052] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 $101m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 11%。
- [0053] 实施例 4
- [0054] 取含水率为 96% 的市政污泥，向污泥浆中依次加入 0.5% 的 CH_3COOH 溶液、8% 的固态 $Fe_2(SO_4)_3$ ，1.5% 的 H_2O_2 ，反应 15min；再加入 50% 的 CaO，搅拌混合。
- [0055] 采用板框压滤机脱水，将所得脱水污泥破碎成粒径为 2mm ~ 5mm 的污泥颗粒。接下来，于 $1000^\circ C$ 下进行水蒸气气化，水碳比为 1.7:1。
- [0056] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 550mL/gDS、396mL/gDS、98mL/gDS。
- [0057] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 $269m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 48%。
- [0058] 实施例 5
- [0059] 取含水率为 95% 的市政污泥，向污泥浆中依次加入 7% 的 $FeSO_4$ 溶液，1.1% 的 H_2O_2 ，反应 15min；再加入 50% 的钙基调节剂，混匀。钙基调节剂为 CaO 与煤粉的混合物，煤粉掺量为钙基调节剂重量的 30%。
- [0060] 采用板框压滤机脱水，将所得脱水污泥在 $105^\circ C$ 下烘干 15min，然后破碎成粒径为 0.180mm ~ 0.250mm 的污泥颗粒。于 $800^\circ C$ 下进行水蒸气气化，水碳比为 1.7:1。
- [0061] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 306mL/gDS、154mL/gDS、72mL/gDS。
- [0062] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 $136m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 31%。
- [0063] 实施例 6
- [0064] 取含水率为 95% 的市政污泥，向污泥浆中依次加入 11% 的固态 $FeSO_4$ ，0.9% 的 H_2O_2 ，反应 15min；再加入 5% 的 $Ca(OH)_2$ ，混匀。
- [0065] 采用板框压滤机脱水，将所得脱水污泥在 $105^\circ C$ 下烘干 15min，然后破碎成粒径为 0.180mm ~ 0.250mm 的污泥颗粒。接下来，于 $800^\circ C$ 下进行水蒸气气化，水碳比为 1.9:1。
- [0066] H_2 、 CO 、 CH_4 的产量分别为 436mL/gDS、174mL/gDS、83mL/gDS。
- [0067] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 $145m^2/g$ ，活性 CaO 含量为 1%。

[0068] 实施例 7

[0069] 取含水率为 94% 的市政污泥, 向污泥浆中依次加入 8% 的 $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ 溶液, 反应 5min; 再加入 35% 的 CaO, 搅拌混合。

[0070] 采用板框压滤机脱水, 将所得脱水污泥在 45℃ 下烘干 30min, 然后破碎成粒径为 0.106mm ~ 0.180mm 的污泥颗粒。于 1000℃ 下进行水蒸气气化, 水碳比为 1.7:1。

[0071] H_2 、CO、 CH_4 的产量分别为 663mL/gDS、352mL/gDS、109mL/gDS。

[0072] 所制得污泥灰基吸附剂的 BET 比表面积为 268m²/g, 活性 CaO 含量为 39%。

[0073] 本领域的技术人员容易理解, 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

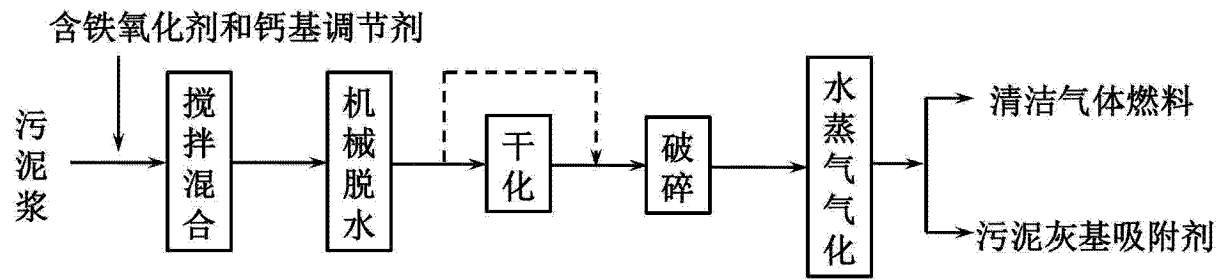


图 1