



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103979491 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201410211019. 0

(22) 申请日 2014. 05. 20

(73) 专利权人 青岛理工大学

地址 266033 山东省青岛市市北区抚顺路  
11 号

(72) 发明人 罗思义 卜庆洁 马晨

(51) Int. Cl.

C01B 3/26(2006. 01)

C01B 3/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1477090 A, 2004. 02. 25, 说明书第 2 页,  
发明内容第 1-5 段, 图 1.

CN 1528656 A, 2004. 09. 15, 说明书具体实施  
方式, 图 1.

US 2005/0095183 A1, 2005. 05. 05, 权利要求  
1-29.

WO 2011/067130 A1, 2011. 06. 09, 权利要求  
1-12.

审查员 杨坤

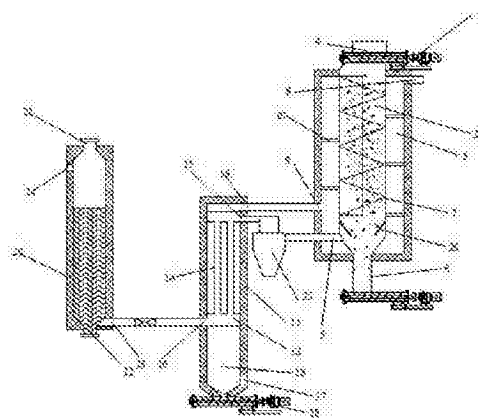
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种污泥与生物质共混气化制氢的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种污泥与生物质共混气化制氢的方法与装置, 装置包括气化炉、裂解炉和催化重整炉, 利用所述装置先将高湿污泥与生物质共混制成颗粒进行气化, 然后气化生成的焦油气和水蒸气在高温裂解炉内进行热裂解, 将大部分重质焦油转化为轻质焦油, 裂解未完全的焦油气和水蒸气进入催化重整炉进一步分催化重整。本发明是将城市污泥与城市有机生活垃圾、农林废弃物、塑料共混气化制氢, 由于利用低成本、可再生的生物质或其气化燃气作为污泥气化及焦油气裂解和催化重整所需热源, 能够充分发挥生物质能和污泥资源的经济价值, 污泥中的水分在气化过程中受热蒸发, 产生的水蒸汽作为气化和催化重整所需要的气化剂和氢源, 实现污泥中的有机物成分的回收、利用, 并转化为高品位、高价值的氢能。



1. 一种气化制氢的方法,该方法使用如下装置实施,所述装置包括气化炉、裂解炉和催化重整炉;所述气化炉包括气化室与外加热室,所述气化室顶部设有共混颗粒进料器,底部设有气化焦油气出口与气化灰出口,所述气化室内部设有导流叶片;所述外加热室底部设有高温烟气进口,上部设有高温烟气出口;所述裂解炉包括裂解室与燃烧室,所述裂解室由数根换热竖管组成,换热管上部连接有焦油气进口,下部连接有焦油气出口;燃烧室底部设有燃料进口和燃烧灰分出口,上部设有与气化炉高温烟气进口相连的燃烧烟气出口;所述催化重整炉设有催化剂进口、催化剂出口、高温裂解后焦油气进口和催化重整燃气出口,所述焦油气进口与高温裂解炉的焦油气出口连接;其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将高湿污泥进行脱水,脱水后不需干燥处理,与生物质、有机垃圾或塑料作为补充碳源,共混制成颗粒进行气化;所述颗粒混合比例是将脱水后的高湿污泥与补充碳源按照水含量:碳含量=0.8-1.5的比例进行混合;所述颗粒直径为4-10mm之间;

(2) 共混气化生成的焦油气和水蒸气先进入高温裂解炉内进行热裂解,所述焦油气高温裂解温度为1000-1100℃,停留时间为10-30s;

(3) 高温裂解阶段未分解完全的焦油气和水蒸气进入催化重整炉,在催化剂作用下进一步分解,低分子碳氢化合物发生重整转化生成 $H_2$ 和CO。

2. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于,所述催化剂为负载型镍基催化剂或为煅烧白云石或为橄榄石。

3. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于:所述气化室内部设有螺旋型导流叶片。

4. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于:气化室与外加热室设有折流挡板。

5. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于:在所述气化炉的气化焦油出口与高温裂解炉的焦油气进口之间设有高温除尘装置。

6. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于:在所述气化炉的气化室内壁上设有多个换热鳍片。

7. 根据权利要求1所述的气化制氢的方法,其特征在于:以生物质或部分气化燃气的高温燃烧依次为焦油气高温裂解和污泥与生物质共混气化提供热量。

8. 根据权利要求7所述的气化制氢的方法,其特征在于:高温燃烧温度达1200℃以上;共混气化温度为750-950℃。

## 一种污泥与生物质共混气化制氢的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气化制氢的技术领域,具体涉及一种污泥与生物质共混气化制氢的方法与装置。

### 背景技术

[0002] 国内外污泥的处置和资源化存在以下问题:(1)填埋存在安全隐患,影响垃圾填埋场的运行;(2)污泥制肥存在食品安全风险,推广困难;(3)污泥含水量太高,常规的直接燃烧利用,能源得不偿失。可以看出,目前国内外的生物污泥处理装备,是以消纳污泥为主要目的,没有产生实际的经济效益和形成有价值的商品。

[0003] 随着世界范围内化石能源的逐渐枯竭和城市污水污泥中有机物含量和热值的日渐增高,利用热化学转化法回收污泥中的生物质能成为未来研究的焦点。其中的污泥气化制氢技术不仅可以将污泥中的有机物进行回收、利用并转化为清洁、高品质的氢能,同时避免了传统污泥处理与处置中所产生的二次污染问题,符合国家的节能减排以及相关的环境政策,有助于建设节约型社会,有利于社会、环境和资源的和谐发展。

[0004] 目前已开发的污泥裂解、气化设备主要有外热卧式反应器和流化床工艺。然而由于污泥含水量非常高,即使是从污水处理厂脱水后的湿污泥含水率也高达80%,因此这两种污泥处理工艺在运行过程中仍存在诸多弊端。直接采用湿污泥作为原料,在反应过程中污泥容易发生板结、粘壁等现象,导致设备难以连续运行,并且污泥转化效率不高;而采用干污泥作为原料,前期污泥干燥预处理需要消耗大量的能耗。此外,现有的外热反应器均采用电加热的方式,运行成本偏高,尚停留在实验室研究阶段;而流化床工艺设备及操作条件复杂,热解产生的燃气品质相对较低,同样难以实现工业化生产。可见要想实现污泥热化学转化的工业化大规模应用,至少必须解决以下关键问题:

[0005] (1)平衡高湿污泥气化过程产生的多余水蒸气

[0006] 长期以来,污泥资源化遇到的最大的难题是污泥含水量太高,现有的污泥机械脱水和升温蒸发需消耗大量的能源,蒸发产生的高温水蒸汽不能有效的利用,导致污泥资源化效率低,很难产生经济价值;

[0007] (2)为外热式污泥气化提供低成本、可再生的加热源

[0008] 外加热式气化过程对原料要求低,适合含水率高的污泥处理。但为了提高气化效率,需要较高的气化温度。目前燃烧温度能够达到1000℃的燃料只有煤、燃气和燃油,加热成本较高,无经济效益;

[0009] (3)实现气化焦油气的高效降解转化

[0010] 高效彻底脱除气化焦油是污泥气化大规模高品位应用的关键。传统的水洗或过滤等焦油处理办法,既浪费了焦油本身的能量,又会产生大量的污染。目前,多采用热化学方法对焦油进行处理转化。高温裂解法虽能使焦油充分发生裂解反应生成小分子气体,但只能采用电力、煤炭、燃气和燃油进行加热,成本高难以工业化应用。采用催化裂解法处理焦油可以降低焦油裂解的温度,相对成熟的催化剂有白云石和金属Ni基催化剂,Ni基催化剂

由于气化燃气中焦油负荷比较大易失活。白云石和橄榄石为天然矿石,价格便宜,对于轻质焦油具有较好的催化裂解效果,裂解率一般可达60-90%,但对于焦油中的重质组分催化裂解效果差,甚至是负作用(轻质焦油缩聚成重质焦油)。

## 发明内容

[0011] 本发明提供了一种污泥与生物质共混气化制氢的方法与装置,本发明将污泥与生物质共混气化产生的焦油气经高温裂解后,获得合适的产物分子进入催化重整,通过与催化体系尺度匹配与络合调控提高催化重整反应的转化率与选择性,实现污泥高效制氢。

[0012] 为实现上述发明目的,本发明采用下述技术方案予以实现:

[0013] 本发明提供一种污泥与生物质共混气化制氢的装置,其特征在于:该装置包括气化炉、裂解炉和催化重整炉;所述气化炉包括气化室与外加热室,所述气化室顶部设有共混颗粒进料器,底部设有气化焦油气出口与气化灰出口,所述气化室内部设有导流叶片;所述外加热室底部设有高温烟气进口,上部设有高温烟气出口;所述裂解炉包括裂解室与燃烧室,所述裂解室由数根换热竖管组成,换热管上部连接有焦油气进口,下部连接有焦油气出口;燃烧室底部设有燃料进口和燃烧灰分出口,上部设有与气化炉高温烟气进口相连的燃烧烟气出口;所述催化重整炉设有催化剂进口、催化剂出口、高温裂解后焦油气进口和催化重整燃气出口,所述焦油气进口与高温裂解炉的焦油气出口连接。

[0014] 本发明还提供了一种污泥与生物质共混气化制氢的方法,其特征在于它包括以下步骤:

[0015] (1)将高湿污泥进行脱水,脱水后不需干燥处理与生物质共混制成颗粒进行气化;所述颗粒混合比例是将脱水后的高湿污泥与生物质按照水含量:碳含量=0.8-1.5的比例进行混合;

[0016] (2)共混气化生成的焦油气和水蒸气先进入高温裂解炉内进行热裂解,所述焦油气高温裂解温度为1000-1100℃,停留时间为10~30s;

[0017] (3)高温裂解阶段未分解完全的焦油气和水蒸气进入催化重整炉,在催化剂作用下进一步分解,低分子碳氢化合物发生重整转化生成 $H_2$ 和CO。

[0018] 国内外现有的方法中,高湿污泥水分的蒸发需要消耗大量的能源,产生的高温水蒸汽不能得到合理有效的利用,气化过程中产生的焦油,很难彻底降解转化,导致资源化效率非常低。与现有技术相比,本发明的优点和积极效果是:

[0019] (1)采用生物质或城市生活垃圾或塑料作为补充碳源,平衡污泥在气化和催化重整过程中的多余水分,提高污泥裂解性能、制氢效率和富氢燃气品质;

[0020] (2)污泥所含的水分在气化过程中转化为水蒸气,可直接作为催化重整制氢所需要的气化介质和氢源,蒸发污泥中的水分所消耗的能量没有浪费,部分转化为氢能;

[0021] (3)将焦油气高温裂解与催化重整进行耦合,大部分焦油尤其是焦油中的重质组分在高温下裂解,极大地减轻后续催化重整阶段的负荷,进而减少催化剂积炭,增加了污泥气化制氢技术的适用性;

[0022] (4)各反应装置既相互联系又相互独立,便于实现反应条件的精确控制;通过生物质或其气化燃气的燃烧依次为焦油气裂解和污泥气化提供加热,实现了外加热源的高效分质利用,能源利用效率更高。

[0023] 结合附图阅读本发明的具体实施方式后,本发明的其他特点和优点将变得更加清楚。

### 附图说明

[0024] 图1是污泥与生物质共混气化制氢流程图。

[0025] 图2是污泥与生物质共混气化制氢装置结构示意图。

### 具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 如图1所示,本发明所述利用污泥与生物质共混气化制氢的装置,所述装置为外热式污泥与生物质共混气化—焦油裂解—催化重整三元复合制氢装置,该装置包括气化炉、高温裂解炉和催化重整炉,分别进行污泥与生物质气化,焦油气高温裂解和催化重整。

[0028] 气化炉1包括气化室2与外加热室3,气化室2顶部设有共混颗粒进料器4,底部设有气化焦油气出口5与气化灰出口6,气化室2内部设有螺旋型导流叶片7;外加热室3底部设有高温烟气进口8,上部设有高温烟气出口9;气化室2与外加热室3设有折流挡板10,以增加高温烟气停留时间,增强换热效率。

[0029] 所述高温裂解炉11包括裂解室12与燃烧室13,裂解室12由数根换热竖管14组成,换热管14上部连接有焦油气进口15,下部连接有焦油气出口16;燃烧室13底部设有燃料进口17和燃烧灰分出口18,燃烧室上部设有燃烧烟气出口19与气化炉高温烟气进口8相连。

[0030] 催化重整炉20设有催化剂进口21和催化剂出口22,高温裂解后焦油气进口23与催化重整燃气出口24,其中高温裂解后焦油气进口23与高温裂解炉11的焦油气出口16相连接。

[0031] 在所述气化炉1气化焦油出口5与高温裂解炉11的焦油气进口15之间设有高温除尘装置25,以防止焦炭颗粒随气流进入裂解炉内。

[0032] 在所述气化炉1气化室2内壁上设有多个换热鳍片26,增加炉壁与共混颗粒间的换热效率。

[0033] 污泥与生物质共混气化、焦油气高温裂解所需热量由由燃烧生物质、生物质焦或生物质热解燃气来提供。

[0034] 本实施例所述利用污泥与生物质共混气化制氢的方法如下:

[0035] (1)将城市污泥进行脱水,脱水后不需干燥处理与松木锯末共混制成颗粒进行气化;所述颗粒混合比例是将脱水后的城市污泥与松木锯末按照共混物水含量:碳含量=0.8的比例混合均匀,在800℃下进行气化;所述颗粒直径为4-10mm之间。

[0036] (2)共混气化产生的焦油气在催化重整前,首先进入高温裂解炉内进行热裂解,在900℃下裂解30s后,使大部分焦油在此阶段充分分解,尤其是其中的重质组分,极大地减轻后续催化床的负荷;停留时间过短,焦油裂解不充分,过长会增加能耗。

[0037] (3)高温裂解阶段未分解完全的焦油气和水蒸气进入催化炉内催化分解,采用煅烧白云石颗粒作为催化剂,低分子碳氢化合物发生重整转化生成H<sub>2</sub>和CO。

[0038] 以生物质或部分气化燃气的高温燃烧依次为焦油气高温裂解和污泥与生物质共混气化提供热量,所述生物质或焦或燃气燃烧温度达1200℃以上;

[0039] 获得气体组分为： $H_2$ 34.8%、 $CO$  30.6%、 $CO_2$ 24.4%、 $CH_4$ 8.4%、 $C_nH_m$  1.8%，焦油含量 $8.80\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，碳转化率78.17%，气体产率 $1.61\text{Nm}^3/\text{kg}$ 干基混合物。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例所述利用污泥与生物质共混气化制氢的方法如下：

[0042] (1)将城市污泥进行脱水，脱水后不需干燥处理与破碎后的有机垃圾颗粒共混制成颗粒进行气化；所述颗粒混合比例是将脱水后的城市污泥与有机垃圾颗粒按照共混物水含量：碳含量=1.2的比例混合均匀，在 $900^\circ\text{C}$ 下进行气化；所述颗粒直径为4-10mm之间；

[0043] (2)共混气化产生的焦油气在催化重整前，首先进入高温裂解炉内进行热裂解，在 $1000^\circ\text{C}$ 下裂解20s后，使大部分焦油在此阶段充分分解；

[0044] (3)高温裂解阶段未分解完全的焦油气和水蒸气进入催化炉内催化分解，采用橄榄石颗粒作为催化剂，低分子碳氢化合物发生重整转化生成 $H_2$ 和 $CO$ 。

[0045] 以生物质或部分气化燃气的高温燃烧依次为焦油气高温裂解和污泥与生物质共混气化提供热量，所述生物质或焦或燃气燃烧温度达 $1200^\circ\text{C}$ 以上；

[0046] 获得气体组分为： $H_2$ 42.6%、 $CO$  25.0%、 $CO_2$ 23.1%、 $CH_4$ 8.2%、 $C_nH_m$  1.09%，焦油含量 $7.62\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，碳转化率85.90%，气体产率 $1.72\text{Nm}^3/\text{kg}$ 干基混合物。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例所述利用污泥与生物质共混气化制氢的方法如下：

[0049] (1)将城市污泥进行脱水，脱水后不需干燥处理与塑料颗粒共混制成颗粒进行气化；所述颗粒混合比例是将脱水后的城市污泥与塑料颗粒按照共混物水含量：碳含量=1.5的比例混合均匀，在 $950^\circ\text{C}$ 下进行气化；所述颗粒直径为4-10mm之间；

[0050] (2)共混气化产生的焦油气在催化重整前，首先进入高温裂解炉内进行热裂解，在 $1100^\circ\text{C}$ 下裂解10s后，使大部分焦油在此阶段充分分解；

[0051] (3)高温裂解阶段未分解完全的焦油气和水蒸气进入催化炉内催化分解，采用负载型纳米 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂，低分子碳氢化合物发生重整转化生成 $H_2$ 和 $CO$ 。

[0052] 以生物质或部分气化燃气的高温燃烧依次为焦油气高温裂解和污泥与生物质共混气化提供热量，所述生物质或焦或燃气燃烧温度达 $1200^\circ\text{C}$ 以上；

[0053] 获得气体组分为： $H_2$ 49.5%、 $CO$  18.8%、 $CO_2$ 26.1%、 $CH_4$ 4.8%、 $C_nH_m$ 0.86%，焦油含量 $4.81\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，碳转化率90.59%，气体产率 $2.17\text{Nm}^3/\text{kg}$ 干基混合物。

[0054] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其进行限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的普通技术人员来说，依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明所要求保护的技术方案的精神和范围。

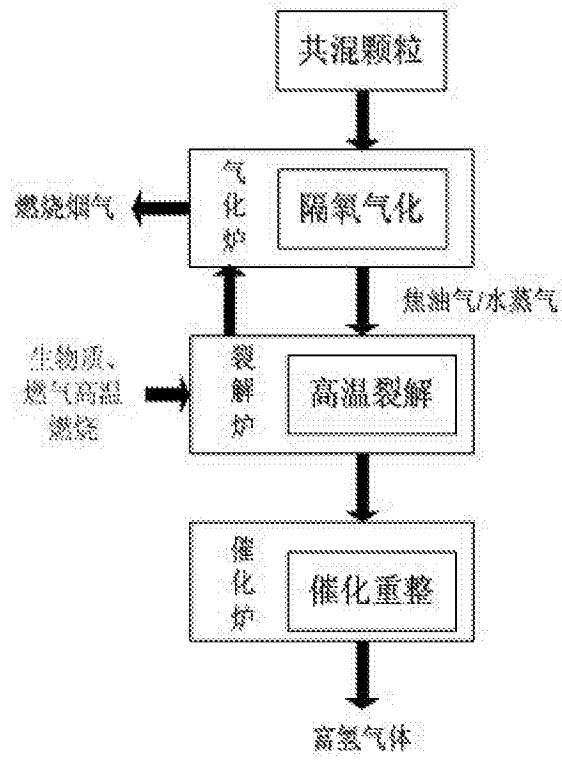


图1

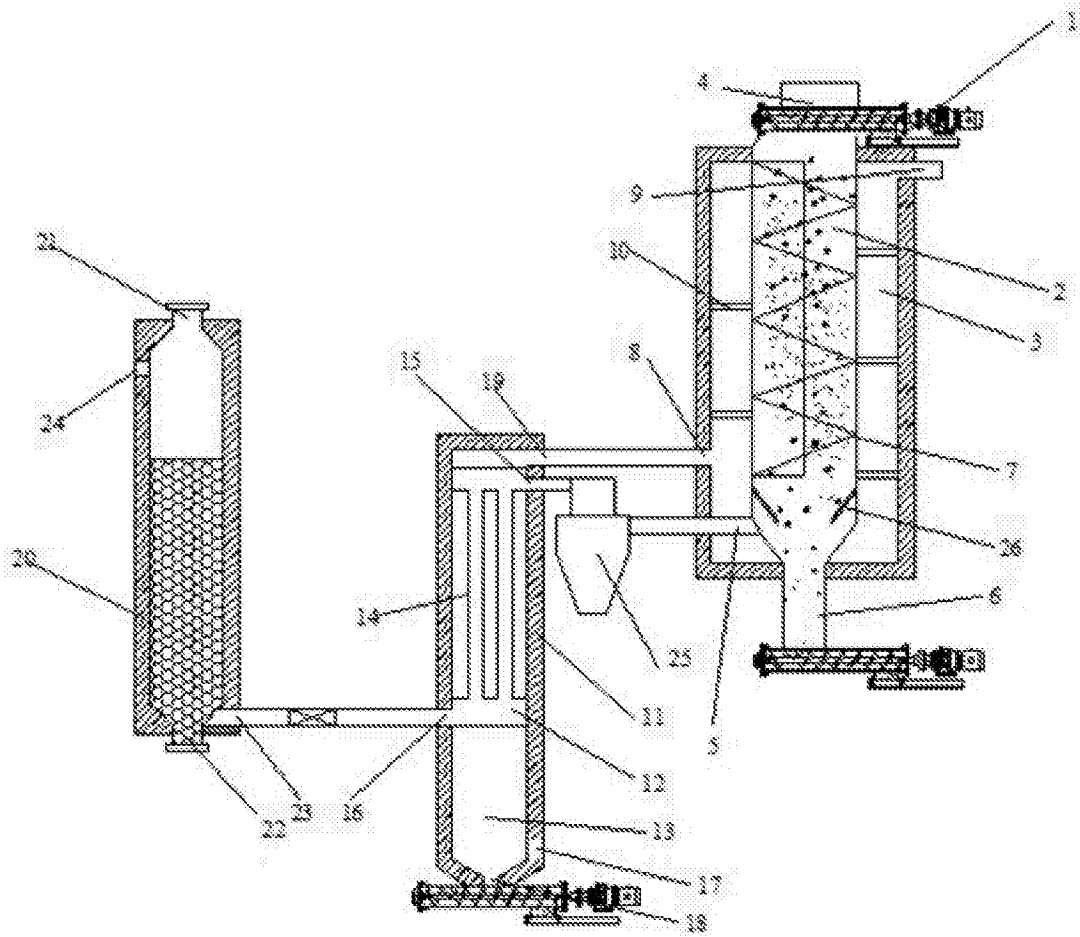


图2