



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105238432 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510680920. 7

(22) 申请日 2015. 10. 20

(71) 申请人 江西金糠新材料科技有限公司

地址 343700 江西省吉安市泰和县工业园区

申请人 东南大学

(72) 发明人 熊源泉 张书平 张平

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所

(普通合伙) 32249

代理人 吴旭

(51) Int. Cl.

C10G 1/00(2006. 01)

C10B 53/02(2006. 01)

C01B 33/12(2006. 01)

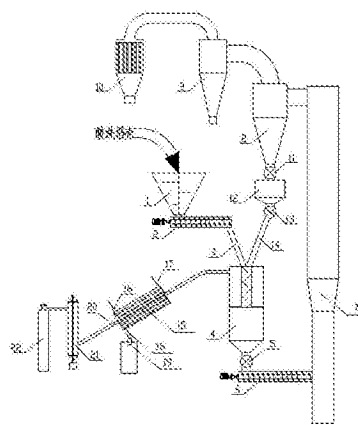
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置,稻壳原料首先经轻质生物油酸洗,除去大部分碱金属、碱土金属和杂质后进行干燥;干燥后的酸洗稻壳与热载体混合进入垂直移动床热解装置进行热解,产生的热解焦和热载体一同给入流化床燃烧设备进行充分燃烧,经气固分离器和布袋除尘器得到纯度高的白炭黑材料,在流化床内吸热的热载体经气固分离后作为垂直移动床热解装置的热源。本发明回收了热解焦燃烧的能量,作为稻壳热解的热源,整个系统无需外部供热;同时,采用轻质生物油作为原稻壳酸洗的原料,节省了成本,且减少了污染;轻质生物油酸洗提高了热解生物油的产量和品质,也提高了白炭黑的品质和纯度。



1. 自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备生物油和白炭黑的方法,其特征在于,包括如下步骤:将稻壳原料送入装有轻质生物油的酸洗装置酸洗 1 ~ 3 小时;酸洗后的稻壳经干燥至含水率为 5% ~ 10%;干燥后的稻壳与热载体混合进入垂直移动床热解装置进行热解,热解温度为 500-600℃,热解中产生的挥发分气体通过管壳式换热器收集生物油,收集到的生物油流入储油罐,热解中产生的不可冷凝气体经电除尘器后流入储气罐;将移动床热解装置排出的热解焦和热载体的混合物给入流化床燃烧设备,控制流化床燃烧温度为 550-800℃,停留时间为 20-100s,由气固分离器和布袋除尘器收集白炭黑。

2. 根据权利要求 1 所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备生物油和白炭黑的方法,其特征在于:通过气固分离器从流化床燃烧设备反应后的排出物质中分离出热载体并送入保温仓,所述热载体作为垂直移动床热解装置中热解过程的热源,所述热载体为石英砂。

3. 根据权利要求 1 所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备生物油和白炭黑的方法,其特征在于:利用经电除尘器后得到的热解气作为流化床燃烧设备的补燃剂。

4. 根据权利要求 1-3 任一所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法,其特征在于:所述管壳式换热器收集的生物油经沉淀后得到的上层水溶性生物油即为所述酸洗装置中轻质生物油。

5. 根据权利要求 4 所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法,其特征在于:还包括利用所述酸洗装置中酸洗后的轻质生物油制备叶面肥或合成气的步骤。

6. 自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置,其特征在于:包括料仓 (1)、第一螺旋给料机 (2)、稻壳下料管 (3)、垂直移动床热解装置 (4)、第二螺旋给料机 (6)、流化床燃烧设备 (7)、一级气固分离器 (8)、二级气固分离器 (9)、布袋除尘器 (10)、热载体保温仓 (12)、热载体下料管 (14)、管壳式换热器 (15)、储油罐 (19)、电除尘器 (21)、储气罐 (22);

料仓 (1) 的出口连接第一螺旋给料机 (2) 的进料口,第一螺旋给料机 (2) 的出料口经稻壳下料管 (3) 连接到垂直移动床热解装置 (4) 的入料口,垂直移动床热解装置 (4) 的气体出口连接壳式换热器 (15) 的入口,壳式换热器 (15) 的生物油下料口 (18) 连接储油罐 (19),壳式换热器 (15) 的热解气体出口 (20) 连接电除尘器 (21) 的入口,电除尘器 (21) 的气体出口连接储气罐 (22);

垂直移动床热解装置 (4) 的出料口经第二螺旋给料机 (6) 连接流化床燃烧设备 (7) 的入料口,流化床燃烧设备 (7) 的出料口连接一级气固分离器 (8) 的入口,一级气固分离器 (8) 的固体出料口连接热载体保温仓 (12) 的入料口,热载体保温仓 (12) 的出料口经热载体下料管 (14) 连接到垂直移动床热解装置 (4) 的入料口,一级气固分离器 (8) 的气体出料口连接二级气固分离器 (9) 的入口,二级气固分离器 (9) 的气体出料口连接布袋除尘器 (10)。

7. 根据权利要求 6 所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置,其特征在于:还包括带有电动搅拌桨叶 (24) 的酸洗塔 (23),酸洗塔 (23) 的轻质生物油入口连接储油罐 (19)。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置,其特征在于:所述垂直移动床热解装置 (4) 的入料口下端设有抄板。

9. 根据权利要求8所述的自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置,其特征在于:所述一级气固分离器(8)为撞击式气固分离器或百叶窗式气固分离器,所述二级气固分离器(9)为旋风分离器。

自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稻壳热解 - 燃烧的方法与装置,特别是涉及一种自热式酸洗 - 热解 - 燃烧制备生物油和白炭黑的方法与装置。

背景技术

[0002] 稻壳是稻谷加工的主要副产物之一,是一种典型的生物质资源,全世界每年有八千万吨的稻壳产生,中国占大约一半。传统的燃烧方式以广泛运用于稻壳资源的利用,相对于煤,稻壳中硫氮等污染成分较少,对环境污染少,但燃烧将稻壳中大量附加值成分全部转化为热量,经济性不高。相对于简单的燃烧,热解是另一种热化学处理方式,稻壳热解可产生气体、液体和固体产物,通过热解方式制备高品质生物油正得到越来越多的关注。

[0003] 同时,由于稻壳中灰分含量高,且其中 90% 为无定型二氧化硅,其固体产物可用来制备白炭黑,白炭黑作为一种环保、性能优异的助剂,主要用于橡胶制品(包括高温硫化硅橡胶)、纺织、造纸、农药、食品添加剂领域。目前,工业主要采用沉淀法气相法制备白炭黑,其成本过高且生产过程对环境有污染。提取稻壳中的白炭黑,如采用碱液相提取的方法,其工艺复杂,且成本过高,相比而言,燃烧法更为简单有效,但燃烧法存在燃烧不完全的问题,不可燃碳在白炭黑中严重影响其品质和纯度。稻壳中的碱金属和碱土金属在燃烧过程中易形成熔点较低的碱金属氧化物,一部分未燃尽碳会被这些熔融的碱金属氧化物包裹,导致其与空气难以接触,最终影响白炭黑品质。

发明内容

[0004] 发明目的:针对上述现有技术,提出一种自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置,能够自热式、系统化的制备高品质生物油和白炭黑。

[0005] 技术方案:自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备生物油和白炭黑的方法,包括如下步骤:将稻壳原料送入装有轻质生物油的酸洗装置酸洗 1 ~ 3 小时;酸洗后的稻壳经干燥至含水率为 5% ~ 10%;干燥后的稻壳与热载体混合进入垂直移动床热解装置进行热解,热解温度为 500-600℃,热解中产生的挥发分气体通过管壳式换热器收集生物油,收集到的生物油流入储油罐,热解中产生的不可冷凝气体经电除尘器后流入储气罐;将移动床热解装置排出的热解焦和热载体的混合物给入流化床燃烧设备,控制流化床燃烧温度为 550-800℃,停留时间为 20-100s,由气固分离器和布袋除尘器收集白炭黑。

[0006] 进一步的,通过气固分离器从流化床燃烧设备反应后的排出物质中分离出热载体并送入保温仓,所述热载体作为垂直移动床热解装置中热解过程的热源,所述热载体为石英砂。

[0007] 进一步的,利用经电除尘器后得到的热解气作为流化床燃烧设备的补燃剂。

[0008] 进一步的,所述管壳式换热器收集的生物油经沉淀后得到的上层水溶性生物油作为所述酸洗装置中轻质生物油的原料。

[0009] 进一步的,还包括利用所述酸洗装置中酸洗后的轻质生物油制备叶面肥或合成气的步骤。

[0010] 自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置,包括料仓、第一螺旋给料机、稻壳下料管、垂直移动床热解装置、第二螺旋给料机、流化床燃烧设备、一级气固分离器、二级气固分离器、布袋除尘器、热载体保温仓、热载体下料管、管壳式换热器、储油罐、电除尘器、储气罐;

[0011] 料仓的出口连接第一螺旋给料机的进料口,第一螺旋给料机的出料口经稻壳下料管连接到垂直移动床热解装置的入料口,垂直移动床热解装置的气体出口连接壳式换热器的入口,壳式换热器的生物油下料口连接储油罐,壳式换热器的热解气体出口连接电除尘器的入口,电除尘器的气体出口连接储气罐;

[0012] 垂直移动床热解装置的出料口经第二螺旋给料机连接流化床燃烧设备的入料口,流化床燃烧设备的出料口连接一级气固分离器的入口,一级气固分离器的固体出料口连接热载体保温仓的入料口,热载体保温仓的出料口经热载体下料管连接到垂直移动床热解装置的入料口,一级气固分离器的气体出料口连接二级气固分离器的入口,二级气固分离器的气体出料口连接布袋除尘器。

[0013] 进一步的,还包括带有电动搅拌桨叶的酸洗塔,酸洗塔的轻质生物油入口连接储油罐。

[0014] 进一步的,所述垂直移动床热解装置的入料口下端设有抄板。

[0015] 进一步的,所述一级气固分离器为撞击式气固分离器或百叶窗式气固分离器,所述二级气固分离器为旋风分离器。

[0016] 有益效果:本发明公开的一种自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置,得到了高品质的生物油和白炭黑产品,为稻壳资源利用提供了一种新的途径。本发明与现有技术相比,本发明显著优点有:(1) 稻壳热解产生的生物油经沉淀分离得到的轻质生物油中主要含有水、酸、酮等小分子有机组分,其 pH 值通常在 1.5-4 之间,是一种很好的酸洗介质。利用轻质生物油作为稻壳酸洗介质,有效的除去原稻壳中的碱金属和碱土金属,其导致热解生物油中含水率降低和 pH 值升高,增量了生物油的品质。通过水洗或酸洗预先除去稻壳中的碱金属和碱土金属,能使热解焦燃烧后白炭黑品质提高,纯度提高,不可燃碳成分减少;传统技术中多采用无机酸(如盐酸、硫酸等),对环境有污染且成本高,本发明中的轻质生物油是一种更好的酸洗介质。(2) 流化床燃烧设备的排出物质经气固分离出热载体并进入保温仓,作为垂直移动床热解装置中热解过程的热源,热载体为石英砂;利用石英砂热载体和酸洗后稻壳在垂直移动床中热解,热解加热速度快,生物油产量高,同时热解热量来源于热解焦中的可燃成分在流化床中燃烧放出的热量;整个系统除原料稻壳外,无需外加任何物料和热量;(3) 稻壳焦在流化床内燃烧温度和停留时间对白炭黑的品质有直接影响,流化床燃烧温度控制在 550-800℃,该温度下白炭黑品质最好;(4) 酸洗后的轻质生物油中富含原稻壳中的碱金属和碱土金属,主要成分为钾、钙和镁,其可作为一种高品质的叶面肥或直接气化制备合成气,其中的碱金属和碱土金属是一种高效的气化催化剂;(5) 整个装置是自热运行,无需外部供应能量,且系统运行安全性高、成本低。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置结构图示意图；

[0018] 图 2 为酸洗塔结构图；

[0019] 图 3 为本发明自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法流程图；

[0020] 图中：1- 料仓，2- 第一螺旋给料机，3- 稻壳下料管，4- 垂直移动床，5- 出料密封器，6- 第二螺旋给料机，7- 流化床燃烧设备，8- 一级气固分离器，9- 二级气固分离器，10- 布袋除尘器，11- 出料密封器，12- 载热体保温仓，13- 出料密封器，14- 载热体下料管，15- 管壳式换热器，16- 冷凝水入口，17- 冷凝水出口，18- 生物油下料口，19- 储油罐，20- 热解气体出口，21- 电除尘器，22- 储气罐，23- 酸洗塔，24- 电动搅拌桨叶，25- 三通阀，26- 防腐蚀油泵，27- 轻质生物油流入管，28- 轻质生物油流出管。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图对本发明做更进一步的解释。

[0022] 如图 1 所示，自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的装置包括料仓 1、第一螺旋给料机 2、稻壳下料管 3、垂直移动床热解装置 4、第二螺旋给料机 6、流化床燃烧设备 7、一级气固分离器 8、二级气固分离器 9、布袋除尘器 10、热载体保温仓 12、热载体下料管 14、管壳式换热器 15、储油罐 19、电除尘器 21、储气罐 22 以及酸洗塔 23。

[0023] 料仓 1 的出口连接第一螺旋给料机 2 的进料口，第一螺旋给料机 2 的出料口经稻壳下料管 3 连接到垂直移动床热解装置 4 的入料口。垂直移动床热解装置 4 的气体出口连接壳式换热器 15 的入口，壳式换热器 15 的生物油下料口 18 连接储油罐 19，壳式换热器 15 的热解气体出口 20 连接电除尘器 21 的入口，电除尘器 21 的气体出口连接储气罐 22。

[0024] 垂直移动床热解装置 4 的出料口经出料密封器 5 连接第二螺旋给料机 6 的入料口，第二螺旋给料机 6 的出料口连接流化床燃烧设备 7 的入料口，流化床燃烧设备 7 的出料口连接一级气固分离器 8 的入口；一级气固分离器 8 的气体出料口连接二级气固分离器 9 的入口，二级气固分离器 9 的气体出料口连接布袋除尘器 10；一级气固分离器 8 的固体出料口通过出料密封器 11 连接热载体保温仓 12 的入料口，热载体保温仓 12 的出料口经出料密封器 13 连接热载体下料管 14 的入口，热载体下料管 14 的出口连接到垂直移动床热解装置 4 的入料口；垂直移动床热解装置 4 的入料口下端设有用于混合热载体和稻壳的抄板。

[0025] 酸洗塔 23 内设有电动搅拌桨叶 24，轻质生物油流入管 27 的一端、酸洗塔 23 底部的酸洗液进出口、轻质生物油流出管的一端分别连接到三通阀的一个端口，轻质生物油流入管 27 的另一端经防腐蚀油泵 26 连接储油罐 19。

[0026] 基于上述装置的自热式酸洗 - 热解 - 燃烧一体化制备生物油和白炭黑的方法，具体步骤为：先将稻壳原料直接送入装有轻质生物油的酸洗装置酸洗 1~3 小时，轻质生物油主要成分为水、酸、酮等物质，pH 值在 2~4 之间，为一种有效的有机酸类混合物质，储油罐 19 中的轻质生物油通过防腐蚀油泵 26 以及三通阀 25 进入酸洗塔 23，常温下酸洗稻壳原料 1~3 小时。酸洗能除去稻壳中大部分碱金属和碱土金属，主要为钾、钙、钠、镁等成分，酸洗过一定量的原稻壳后，轻质生物油中的碱金属和碱土金属含量提高到一定程度，其酸洗效

率降低,此时通过三通阀 25 由轻质生物油流出管 28 排出。将富含钾、钙、钠、镁等成分的轻质生物油作为一种高品质的叶面肥或直接气化制备合成气,该合成气主要成分为氢气和一氧化碳,其中的碱金属和碱土金属是一种高效的气化催化剂。其中,酸洗塔 23 中的轻质生物油为通过管壳式换热器收集的生物油经沉淀分离得到的上层水溶性生物油。

[0027] 酸洗后的稻壳露天晾晒,干燥至含水率为 5%~10%,干燥后的稻壳进入料仓 1,再依次经第一螺旋给料机 2、稻壳下料管 3 进入垂直移动床热解装置 4 的入料口。同时,控制出料密封器 13 打开,使得载热体保温仓 12 中的高温热载体也进入该入料口,稻壳与热载体经过入料口下端的抄板混合,抄板增大了稻壳和热载体的混合均匀程度同时提高了下落的热解时间。垂直移动床热解装置 4 对稻壳进行热解,控制热解温度为 500-600℃,此温度区间稻壳热解的生物油产率最大。热解中产生的挥发分气体经垂直移动床热解装置 4 上部气体出口进入管壳式换热器 15,冷凝水由壳式换热器 15 的冷凝水入口 16 进入,换热后由冷凝水出口 17 排出,冷凝下的热解生物油由壳式换热器 15 的生物油下料口 18 进入储油罐 19。热解中产生的不可冷凝气体由壳式换热器 15 的热解气体出口 20 进入电除尘器 21,除去气溶胶后的热解气储存于储气罐 22 中。由于稻壳预先经过了酸洗处理,进入垂直移动床热解装置 4 的稻壳的碱金属和碱土金属含量得到降低,减少了其对二次反应的催化作用,同时改变了热解的反应路径,使得热解后生物油产量提高,且生物油中水分含量降低,高附加值产品如苯酚类和糖类产量提高,生物油品质提高。

[0028] 热解焦和热载体通过出料密封器 5 和第二螺旋给料机 6 控制一起进入流化床燃烧设备 7 的给料量,并调整进入流化床燃烧设备 7 的空气量和给料量,控制流化床燃烧温度 550-800℃,必要时用热解气补燃,此温度下得到的无定型白炭黑品质和纯度最好,控制热解焦在流化床燃烧设备 7 中停留时间为 20-100s。流化床燃烧设备 7 反应后,排出物质经其出料口进入一级气固分离器 8 进行气固分离,一级气固分离器分离效率低,用以回收密度大的石英砂热载体,采用撞击式气固分离器或百叶窗式气固分离器。一级气固分离器分类出的热载体经出料密封器 11 储存于热载体保温仓 12 内。一级气固分离器 8 的气体出料口连接二级气固分离器 9 的入口,二级气固分离器 9 为旋风分离器,其分离效率高,配合布袋除尘器 10 收集得到的白炭黑。

[0029] 本发明的一种自热式酸洗-热解-燃烧一体化制备高品质生物油和白炭黑的方法及装置,稻壳原料首先经过热解产生的轻质生物油酸洗洗除去大部分碱金属、碱土金属和杂质后进行干燥,随后干燥后的酸洗稻壳进入料仓,与热载体混合进入垂直移动床热解装置,热解焦和降温后热载体一同给入流化床燃烧设备,充分燃烧,得到纯度高的白炭黑材料,并且在流化床内吸热的热载体由一级分离器分离后作为热解装置的热源。本发明回收了热解焦燃烧的能量,作为稻壳热解的热源,整个系统无需外部供热;同时,采用上层轻质生物油作为原稻壳酸洗的原料,节省了成本,且减少了污染;轻质生物油酸洗提高了热解生物油的产量和品质,也提高了白炭黑的品质和纯度。

[0030] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

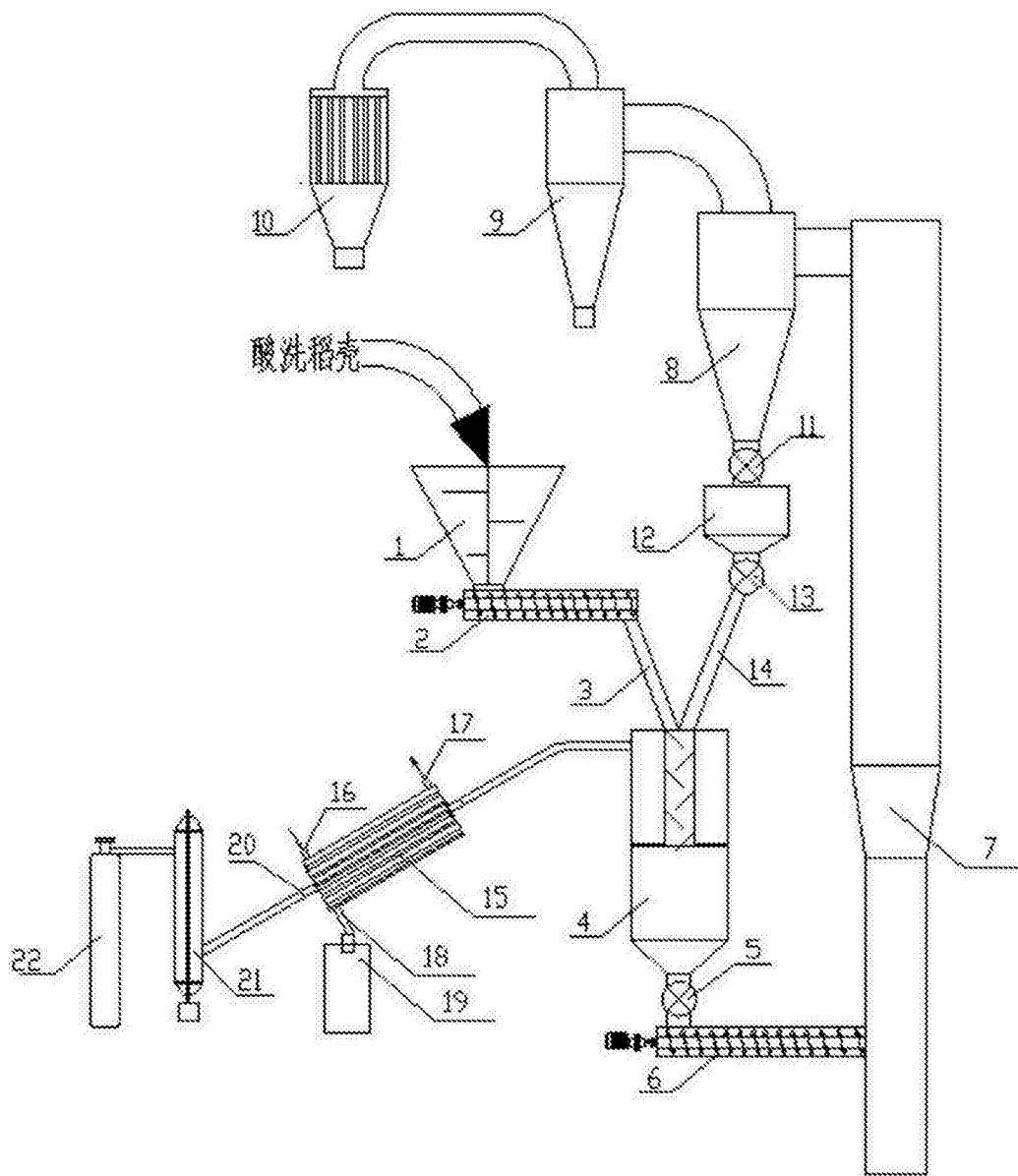


图 1

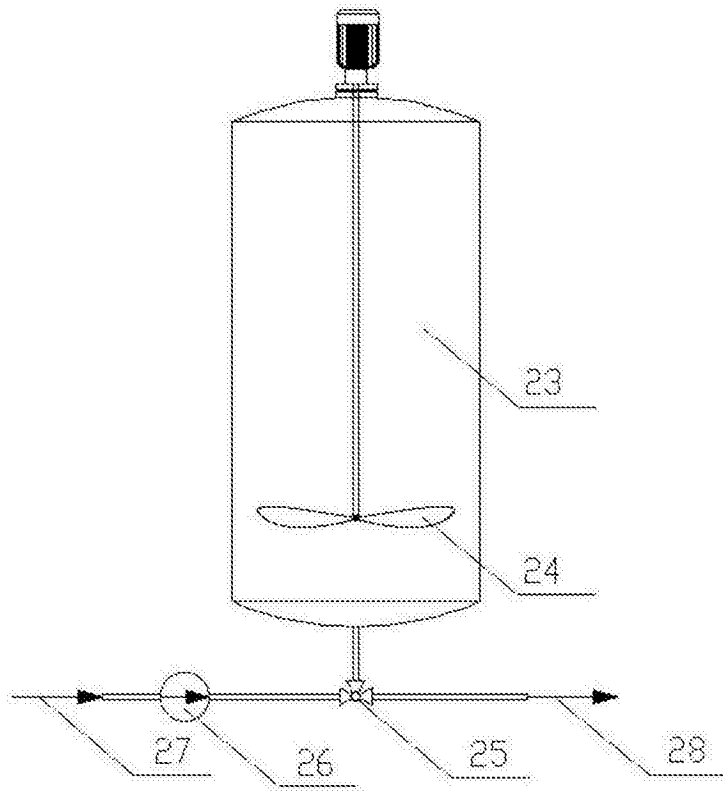


图 2

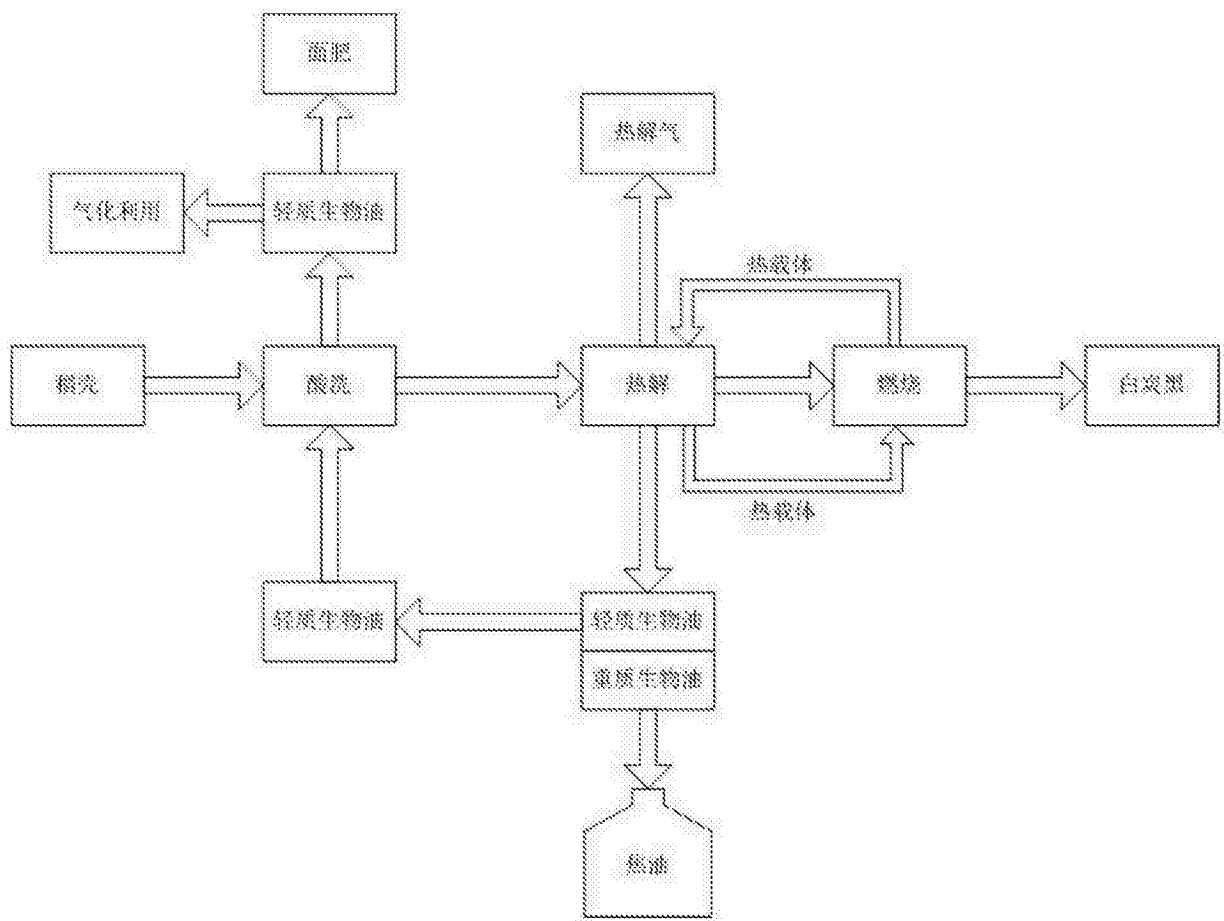


图 3