



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105524640 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201610035282.8

231段,图1.

(22)申请日 2016.01.19

CN 103978007 A,2014.08.13,说明书第6-11段,图1.

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105524640 A

CN 103978006 A,2014.08.13,说明书第7-13段,图1.

(43)申请公布日 2016.04.27

审查员 冷三华

(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 张大磊 郝志鹏 方思源

(51)Int.Cl.
B09B 3/00(2006.01)
C10B 53/07(2006.01)
B09B 5/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102154044 A,2011.08.17,说明书第9-

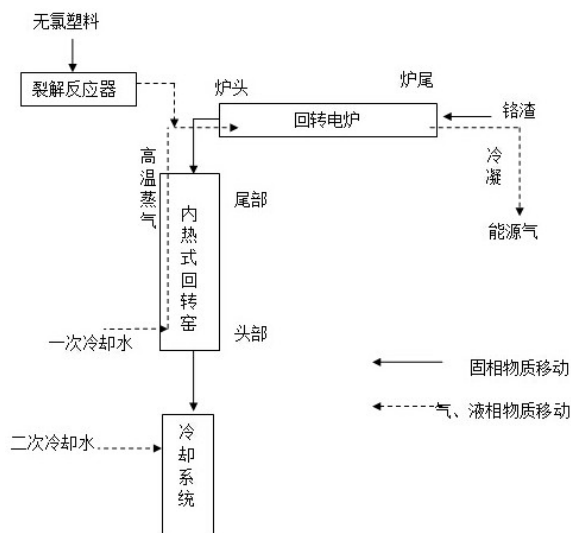
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法

(57)摘要

本发明是一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法,利用危险废物铬渣高温催化裂解塑料。同时在水蒸汽气化的条件下较为彻底的将塑料转化为低分子的能源气体,避免了结焦,同时使得能源产品更高效。另一方面,所产生的能源气体将铬渣六价铬转化为三价铬,实现其无害化。



1. 一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将铬渣磨至 $<2\text{mm}$ 后,后通过螺旋进料器输往回转电炉炉尾,后输往炉头;通过电炉加热,保持炉头铬渣温度稳定在 $800\text{--}1000\text{°C}$;排出炉头后,铬渣进入内热式回转窑窑头,后输往窑尾;

(2) 将无氯塑料在 $500\text{--}600\text{°C}$ 进行裂解,裂解气随后输往回转电炉炉头,在炉头外,与高温蒸汽及铬渣混合;高温蒸汽与塑料裂解气混合气体在回转电炉中与铬渣逆向运行,过程中发生催化裂解反应,在回转电炉炉尾排出后,经过冷凝工艺获得高品质能源气;

(3) 在内热式回转窑窑尾处,一次冷却水喷淋到铬渣表面,铬渣冷却至 200°C 以下后排出窑尾,控制窑尾排口内侧气压与回转电炉炉头的压差稳定在在 -3kp 至 5kp 之间,从而使得高温蒸气能够驶往回转窑窑头并进入回转电炉与塑料裂解气发生催化反应;

(4) 处理后的铬渣排出窑尾后,进入冷却系统,在系统内喷入二次冷却水,使铬渣温度降至 50°C 以下,所产生的水蒸气阻止空气从内热式回转窑窑尾进入处理系统;控制冷却系统排口处内侧气压高于外侧气压 $0\text{--}30\text{kp}$ 之间,避免空气进入系统。

2. 根据权利要求1所述的一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法,其特征在于,在内热式回转窑窑尾处,连续输入的无氯塑料与连续输入的高温铬渣的混合质量比为 $(1\text{--}4):5$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法,其特征在于,内热式回转窑窑尾处冷却铬渣的冷却水与内热式回转窑窑尾处连续输入的无氯塑料的质量比控制在 $(1\text{--}2):1$ 。

一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法

技术领域

[0001] 本发明是一种利用无氯塑料制备能源气同时无害化铬渣的方法,通过蒸汽气化及铬渣催化作用,将无氯塑料裂解并转化为小分子能源气。同时所产生的能源气可将铬渣中六价铬高效还原。

背景技术

[0002] 铬渣是重铬酸盐生产过程中排放的副产物。因其中含有水溶性六价铬而具有极大的毒性,如果不经过处理而露天堆放,对地下水源、河流或海域会造成不同程度的污染,严重的危害人体健康和动植物的生长。

[0003] 总体来说,目前铬渣的解毒方法(即将毒性高的六价铬变为三价铬)分为湿法解毒和干法解毒两大类。但都有各自问题。湿法是将通过添加还原剂将铬渣中 Cr^{6+} 在液相还原解毒的方法。但该法试剂消耗大,成本高,目前还难以大规模用于治理铬渣。干法解毒既是通过高温还原性气氛的强还原作用使铬渣中六价铬还原为三价铬达到解毒的目的。传统的干法治理是用碳做还原剂,再还原性气氛中加热至 1000°C 左右把有毒的 Cr^{6+} 还原成无毒的 Cr^{3+} ,该法已经大规模应用于铬渣的治理,有一定经济效益,但处理过程中伴有二次粉尘污染,且投资成本高,能耗大。

[0004] 另一方面,塑料是一种白色污染,热解塑料制燃料油、气是一种目前较为实用的办法,申请号2012800460127公布了一种塑料裂解制油的办法,该方法利用含 CaO 、 Al_2O_3 的催化剂催化裂解塑料。存在的问题是,一方面催化剂比较昂贵,且容易失活,不能连续利用;另一方面塑料裂解产物在没有水蒸汽气化的前提下很容易结焦,造成设备堵塞等问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明是一种新型的铬渣、塑料的处理处置方法。通过工艺控制,可将铬渣中六价铬高效还原的同时,将塑料转化为高品质能源气。

[0006] 本工艺技术方案为:利用危险废物铬渣高温催化裂解塑料。同时在水蒸汽气化的条件下较为彻底的将塑料转化为低分子的能源气体,避免了结焦,同时使得能源产品更高效。另一方面,所产生的能源气体将铬渣中六价铬转化为三价铬,实现其无害化。

[0007] 本发明的方法具体包括以下步骤:

[0008] (1)将铬渣磨至 $<2\text{mm}$ 后,后通过螺旋进料器输往回转电炉炉尾,后输往炉头。通过电炉加热,保持炉头铬渣温度稳定在 $800-1000^{\circ}\text{C}$ 。排出炉头后,铬渣进入内热式回转窑窑头,后输往窑尾;

[0009] (2)将无氯塑料在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 进行裂解,裂解气随后输往回转电炉炉头,在炉头外,与高温蒸汽及铬渣混合;高温蒸汽与塑料裂解气混合气体在回转电炉中与铬渣逆向运行,过程中发生催化裂解反应,在回转电炉炉尾排出后,经过冷凝工艺获得高品质能源气;连续输入的无氯塑料与连续输入的高温铬渣的混合质量比为 $(1-4):5$;

[0010] (3)在内热式回转窑窑尾处,冷却水喷淋到铬渣表面,铬渣冷却至 150°C 以下后排

放,控制窑尾排口处气压与回转电炉炉头的压差稳定在在-3kp至5kp之间,从而使得高温蒸气能够驶往回转窑窑头并进入回转电炉与塑料裂解气发生催化反应;

[0011] (4)处理后的铬渣排出窑尾后,进入冷却系统,在系统内喷入二次冷却水,使铬渣温度降至50℃以下,所产生的水蒸气阻止空气从内热式回转窑窑尾进入处理系统;控制冷却系统排口处内侧气压高于外侧气压0-30kp之间,避免空气进入系统。

[0012] 相比传统的塑料及铬渣处理方法,本方法有如下优势:

[0013] 1.利用铬渣危险废物铬渣催化塑料,避免使用昂贵催化剂的同时,还实现了铬渣的无害化;

[0014] 2.充分利用了冷却铬渣时的冷却水所产生的蒸汽,无须额外热源辅助生产蒸汽,有利于节能,同时减少了蒸气排放的所带来二次热污染;

[0015] 3.因高温蒸汽的作用,使得铬渣在还原处理后,表面积炭量与蒸汽发生反应生成CO与H₂,大大减少,有利于处理后铬渣的二次利用;

[0016] 4.能源气中生成的CO₂可以被铬渣中的CaO吸收,提高燃料产品质量。

[0017] 5.工艺采取分两次喷淋冷却水冷却高温残渣的办法,第一次可以同时生成蒸汽,蒸汽可以作为催化气化塑料的物料,避免了额外制备蒸汽,节约能源;第二次生成蒸汽的同时,增大装置内部气压,阻止外部空气进入系统,氧化还原后的三价铬,同时避免了使用额外的装置控制气压。

附图说明

[0018] 图1是工艺流程图

[0019] 具体实施实例如下:

[0020] 1.将铬渣磨至<2mm后,后通过螺旋进料器输往回转电炉炉尾,后输往炉头。通过电炉加热,保持炉头铬渣温度稳定在800-1000℃。排出炉头后,铬渣进入内热式回转窑窑头,后输往窑尾;

[0021] 2.将无氯塑料在500-600℃进行裂解,裂解气随后输往回转电炉炉头,在炉头外,与高温蒸汽及铬渣混合;高温蒸汽与塑料裂解气混合气体在回转电炉中与铬渣逆向运行,过程中发生催化裂解反应,在回转电炉炉尾排出后,经过冷凝工艺获得高品质能源气;连续输入的无氯塑料与连续输入的高温铬渣的混合质量比为2:5;

[0022] 3.在内热式回转窑窑尾处,冷却水喷淋到铬渣表面,冷却水与塑料的质量比是1:1,铬渣冷却至150℃以下后排放,控制窑尾排口处气压与回转电炉炉头的压差稳定在在-3kp至5kp之间,从而使得高温蒸气能够驶往回转窑窑头并进入回转电炉与塑料裂解气发生催化反应;

[0023] 4.处理后的铬渣排出窑尾后,进入冷却系统,在系统内喷入二次冷却水,使铬渣温度降至50℃以下,所产生的水蒸气阻止空气从内热式回转窑窑尾进入处理系统;控制冷却系统排口处内侧气压高于外侧气压0-30kp之间,避免空气进入系统;

[0024] 5.使用国标GB 5086.2水平振荡法对处理后铬渣进行毒性浸出试验,测得水溶性铬为0.01mg/L,大大低于国标GB 5085.3危险废物上限1.5mg/L。每吨塑料产生0.9t能源气,可燃气体含量均高于90%。

[0025] 实例2:

[0026] 1. 将铬渣磨至 $<2\text{mm}$ 后,后通过螺旋进料器输往回转电炉炉尾,后输往炉头。通过电炉加热,保持炉头铬渣温度稳定在 $800\text{--}1000\text{°C}$ 。排出炉头后,铬渣进入内热式回转窑窑头,后输往窑尾;

[0027] 2. 将无氯塑料在 $500\text{--}600\text{°C}$ 进行裂解,裂解气随后输往回转电炉炉头,在炉头外,与高温蒸汽及铬渣混合;高温蒸汽与塑料裂解气混合气体在回转电炉中与铬渣逆向运行,过程中发生催化裂解反应,在回转电炉炉尾排出后,经过冷凝工艺获得高品质能源气;连续输入的无氯塑料与连续输入的高温铬渣的混合质量比为 $3:5$;

[0028] 3. 在内热式回转窑窑尾处,冷却水喷淋到铬渣表面,冷却水与塑料的质量比是 $1:1$,铬渣冷却至 150°C 以下后排放,控制窑尾排口处气压与回转电炉炉头的压差稳定在在 -3kp 至 5kp 之间,从而使得高温蒸汽能够驶往回转窑窑头并进入回转电炉与塑料裂解气发生催化反应;

[0029] 4. 处理后的铬渣排出窑尾后,进入冷却系统,在系统内喷入二次冷却水,使铬渣温度降至 50°C 以下,所产生的水蒸气阻止空气从内热式回转窑窑尾进入处理系统;控制冷却系统排口处内侧气压高于外侧气压 $0\text{--}30\text{kp}$ 之间,避免空气进入系统;

[0030] 5. 使用国标GB 5086.2水平振荡法对处理后铬渣进行毒性浸出试验,测得水溶性铬为 0.01mg/L ,大大低于国标GB 5085.3危险废物上限 1.5mg/L 。每吨塑料产生 0.85t 能源气,可燃气体含量均高于 90% 。

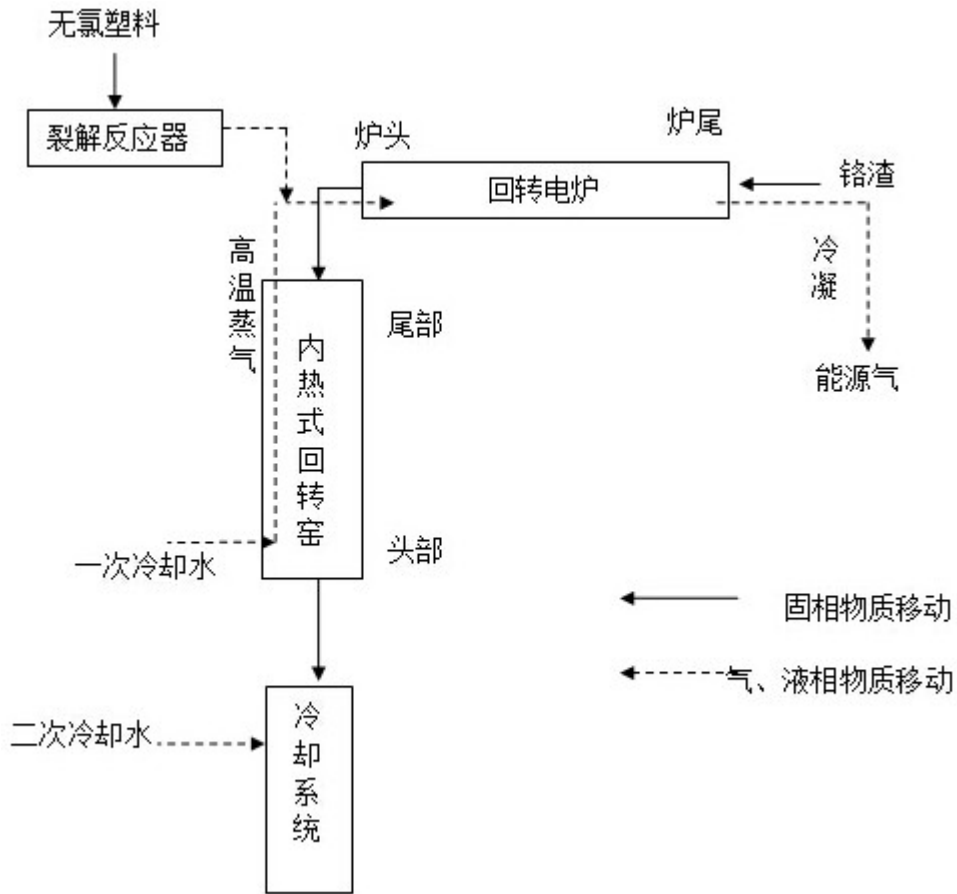


图1