



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102320873 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201110236767. 0

CN 101717283 A, 2010. 06. 02, 全文.

(22) 申请日 2011. 08. 17

CN 101712579 A, 2010. 05. 26, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院广州能源研究所
地址 510640 广东省广州市天河区五山能源
路 2 号

审查员 杨晓娟

(72) 发明人 武宏香 赵增立 王小波 夏娟娟
何方 李海滨

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限
公司 44001

代理人 莫瑶江

(51) Int. Cl.

C05G 1/00 (2006. 01)

C05F 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/067524 A2, 2008. 06. 05, 全文.

CN 101679136 A, 2010. 03. 24, 全文.

CN 101659572 A, 2010. 03. 03, 全文.

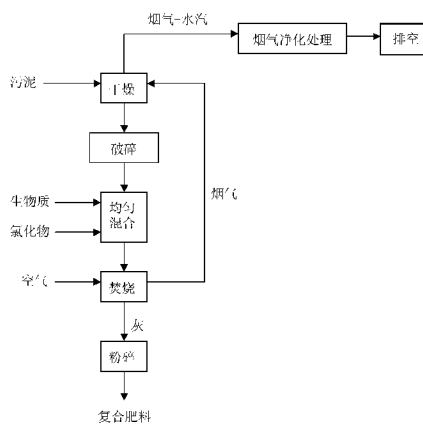
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的新方法,其步骤为:先将污泥用高温烟气干燥,然后对大块污泥进行破碎;将干燥后污泥、生物质粉末、氯化物均匀混合,并通入反应炉高温焚烧,焚烧产生的高温用于污泥干燥;焚烧后固体产物经破碎筛分后得复合肥。本发明可以彻底杀灭污泥中的病菌及虫卵,同时去除污泥中的重金属,确保最终制备复合肥的安全无害,避免污染土壤,工艺适应性较强,步骤少,易于放大。



1. 一种生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:
包括以下步骤:
 - (1) 污泥先采用 $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 的烟气间接干燥,然后对大块污泥进行破碎,蒸发出的水汽与烟气混合经过烟气净化系统处理后排空;
 - (2) 将干燥污泥、生物质粉末、氯化物充分均匀混合;
 - (3) 将步骤 (2) 所得的混合物通入反应炉 $850^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 高温焚烧,焚烧产生的高温烟气用于步骤 (1) 中的污泥干燥;
 - (4) 步骤 (3) 中的固体产物经破碎筛分后得复合肥。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的步骤 (1) 中污泥干燥过程干燥时间为 $30\text{min} \sim 90\text{min}$,干燥后污泥含水率在 $10\% \sim 30\%$ 之间。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述的步骤 (1) 中污泥破碎得到污泥碎料粒径小于 1cm 。
4. 根据权利要求 1 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中的氯化物选自 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 或上述组分的混合物。
5. 根据权利要求 1 或 4 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中干燥污泥、生物质粉末、氯化物的混合质量比例为 $1 : 0.5 \sim 2 : 0.05 \sim 0.3$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中的混合物料在高温炉内的停留时间在 $30\text{min} \sim 90\text{min}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中的焚烧当量比为 $0.85 \sim 0.95$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法,其特征在于:所述步骤 (4) 中物料破碎粒径小于 30 目。

一种生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境工程技术领域,尤其涉及一种利用污泥与生物质共混焚烧产热干燥污泥、并将焚烧固体产物制备成复合缓释肥的资源化利用的方法。

技术背景

[0002] 随着社会的发展与进步,日常生活中不可避免的产生和排出大量污水。根据广东省环境保护局发布的统计数据,截至 2008 年底,广东全省共建成污水处理设施 176 座、日处理能力 1092 万吨,成为全国首个生活污水日处理能力突破千万吨的省,居全国第一,2008 年共处理污水 361282 万吨。污泥作为污水处理过程的最终产物,水分含量较高在 70%~80%之间,有机营养物质含量高,其中磷元素按 P_2O_5 % 计在干污泥中约占到 2-6%。污泥性质不稳定,易腐化发臭,每千克污泥中铜、砷、铅、锌、镉、铬等重金属含量通常在几十到几百毫克之间,同时含量大量的病菌和虫卵,若任意堆放或直接作为肥料将对生态环境和人类及动物健康造成较大的危害,而污泥通过堆肥的方式处理也因其所带来的二次污染及日益严格的农用肥料标准而受到限制。焚烧法具有减容量大、处理速度快、能彻底分解有害物质、可回收能量及焚烧灰可后续利用等优点,受到国内外的广泛关注,逐渐成为污泥处理处置的一种重要手段。污泥经过焚烧后大部分的磷酸盐残留在灰渣中,灰渣中的磷含量很高,以 P_2O_5 计其质量分数约在 15%以上。

[0003] 生物质能是蕴藏在生物质中的能量,是绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而贮存在生物质内部的能量。生物质的种类繁多,包括植物、动物及其排泄物、垃圾及有机废水等几大类。植物类生物质数量巨大,最常见的有农作物废弃物(稻草、麦秆、豆秆、棉花秆、谷壳等)、林木工业剩余物、水生植物、藻类等。非植物类生物质主要有动物粪便、动物尸体、废水中的有机成分、垃圾中的有机成分等。中国可利用的生物质能源十分丰富,据初步普查,中国农业废弃物每年产量约 7 亿 t;工业有机废水和畜禽养殖场废水资源理论上可以生产沼气 800 亿 Nm^3 ,相当于 5700 万 t 标准煤;薪炭林和林业及木材加工废物资源相当于 3 亿 t 标准煤;城市垃圾产生量每年约 1.5 亿 t。生物质中有丰富的植物生长需要的氮、磷、钾等主要元素及铁、铜、锌、硼、钼、锰等微量元素,且比例与植物需求一致。传统上农民就有使用草木灰或直接使用生物质作为肥料的习惯。

[0004] 目前利用生物质或污泥制备肥料均已经有一些相关的研究。专利 CN200810159425.1 公开了一种利用造纸污泥制备有机肥的方法,为采用造纸污泥与调理剂等成分混合后经高温好氧发酵、后熟、粉碎、筛分后混入氮、磷、钾等肥料以及中微量元素后制备而成的有机肥料。该专利没有涉及污泥微生物及虫卵的杀灭。专利 CN200880012497.1 公开了一种从污泥中生产肥料的方法,在该方法中为实现卫生化用过热蒸汽加热污泥以破坏病原微生物。在该方法中,用具有 200-600℃ 温度的过热蒸汽加热污泥至 60-100℃ 的温度,以增加污泥中可溶性碳量,并通过使用在加热后仍保留在污泥中的非病原微生物重启污泥生物降解。该专利未涉及污泥中重金属物质的脱除。专利 CN200780024927.7 涉及包覆肥料、生物质组合物和生产生物质组合物的方法;所述包覆肥料包含被生物质组合物包

覆的肥料颗粒,所述生物质组合物包含 1-60wt. % 具有 0 和 150mm 之间 D50 的固体生物质颗粒和 99-40wt. % 的油;所述生物质组合物中包含具有 0 和 150mm 之间 D50 的固体生物质颗粒;所述方法中过滤生物质组合物并研磨残余物,直到固体颗粒具有 0 和 150mm 之间的 D50 为止。该专利未涉及利用污泥热化学发制备肥料。

[0005] 上述专利均未涉及污泥及生物质采用热化学处理方式制取肥料,及通过添加氯化物对污泥中的重金属进行高温脱除、利用高温杀灭污泥中的微生物和虫卵。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种利用生物质和污泥自身所含的热能,对污泥和生物质进行无害化资源化回收利用的方法。利用该方法可制备富含磷、钾等营养元素及植物生长必须的铁、硼、钼等微量元素的复合缓释肥料。

[0007] 为达到上述目的,本发明采取了以下技术方案:

[0008] 本发明生物质与污泥共利用制取复合肥的方法,其特征在于:

[0009] 包括以下步骤:

[0010] (1) 污泥先采用 500℃~700℃ 高温烟气间接干燥,然后对大块污泥进行破碎,蒸发出的水汽与烟气混合经过烟气净化系统处理后排空;

[0011] (2) 将干燥污泥、生物质粉末、氯化物充分均匀混合;

[0012] (3) 将步骤(2)所得的混合物通入反应炉高温焚烧,焚烧产生的高温烟气用于步骤(1)中的污泥干燥;

[0013] (4) 步骤(3)中的固体产物经破碎筛分后得复合肥。

[0014] 步骤(1)中所述的污泥干燥过程采用 500℃~700℃ 高温烟气间接干燥,干燥时间为 30min~90min,干燥后污泥含水率在 10%~30%之间。在该条件下含水 70%~80% 的高含水污泥可以受热快速干燥,同时污泥中有机质不会发生分解,保证制得的干燥污泥有较高的热值(因为污泥中含有大量水分,在加热过程中污泥本身的温度小于 200℃,因此有机质不会发生分解。)。烟气间接干燥污泥后与污泥中的蒸发出的水分混合,经过一系列现有技术的烟气净化处理工序,去除其中的颗粒物、重金属、含硫、氯、氮污染物后,可以达到烟气排放标准。

[0015] 步骤(1)中污泥破碎制得的污泥碎料粒径小于 1cm,有利于干燥污泥的运输,同时保证后续混和过程中物料之间能均匀的充分混合。

[0016] 步骤(2)中的氯化物为 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 或上述组分的混合物,混合物中的 Cl 元素在高温时能与污泥中重金属结合生成易挥发性物质,在焚烧过程中从固体灰渣中转移到烟气中,减少所制得肥料中的重金属含量,同时 Ca、Mg、K 等为植物生长的必须元素,焚烧过程中停留在固体中可作为复合肥料中的营养元素,提高制备肥料的品质。

[0017] 步骤(2)中干燥污泥、生物质粉末、氯化物的混合质量比例为 1 : 0.5 ~ 2 : 0.05 ~ 0.3。添加适量的生物质可以提高混合物的易燃性、提高混合物的热值,确保焚烧能在较高温度下进行,同时可以使生物质中丰富的钾元素及铁、硼、钼等微量元素富集到肥料中。加入适量的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 在为反应体系提供 Cl 元素促进高温下重金属的挥发的同时,其中的碱/碱土金属与污泥中的磷元素结合形成生成富含磷、镁、钙和钾等元素的矿物相及其复合物,提高了原污泥灰中磷酸盐的生物有效性,同时这些磷酸盐溶水性较

弱,在土壤中能够在自然环境作用下长期缓慢的释放磷元素,避免了当磷酸盐释放过快、植物来不及完全吸收时随水分流失,最终可能进入水体引起富营养化现象。

[0018] 所述步骤(3)中高温反应炉焚烧温度为 $850^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,步骤(2)制备的混合物料在空气气氛下焚烧即可达到该温度,污泥中的虫卵、病菌等有害生物可以被彻底杀灭。同时在该温度下,在有氯化物存在时Cl元素与污泥中的Cr、Pb、Hg等重金属结合形成易挥发物质,促使重金属由固相向气相释放,降低底灰中重金属含量。焚烧固体产物只占原料体积的 $1/4$ 左右,原料中的钾、磷及硼、钼、铁等元素在固体产物中富集,有利于提高肥料品质。

[0019] 所述的混合物料在高温炉内的停留时间在 $30\text{min}\sim 90\text{min}$ 。在该较长的停留时间下,重金属与氯元素充分接触反应并挥发,同时也使Ca、Mg、K等元素与P充分接触反应,有利于磷酸镁、磷酸钙、氯磷灰石、陨磷钙镁石等矿物及其复合物的生成。灰渣作为肥料使用时在土壤中缓慢长期释放磷元素,减少营养物质流失,延长肥料肥效。

[0020] 所述的焚烧当量比为 $0.85\sim 0.95$ 。在该当量比下,可以使焚烧过程保持在弱还原性气氛下,使污泥和生物质中含有的铁元素保持二价形态,有利于增加植物对最终制备肥料中Fe元素的吸收能力。同时在该当量比下未燃尽的残余炭粉具有一定的保水保肥性能,可以吸附土壤中的营养物质起到缓释肥力的效果。

[0021] 所述步骤(4)中物料破碎粒径为小于30目。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 1. 本发明采取新生产工艺处理污泥并生产复合肥,可以彻底杀灭污泥中的病菌及虫卵,同时去除污泥中的重金属,可以确保最终制备复合肥的安全无害,避免污染土壤;

[0024] 2. 本发明通过生物质与污泥共利用、反应气氛控制、添加特定组分等手段增加最终制备复合肥中植物生长所需元素的含量,同时将元素控制在特定的价态,增加肥料肥力;

[0025] 3. 本发明采用采用热化学方法利用污泥生产复合缓释肥,与传统的微生物发酵法相比处理周期短、见效快、投资少;

[0026] 4. 该发明工艺适应性较强,步骤少,易于放大。

附图说明

[0027] 图1是本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 以下通过具体实施方式来进一步说明本发明。

[0029] 实施例1:

[0030] 本实例利用生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法如下,其流程示意图见图1,其过程包括以下步骤:

[0031] (1) 污泥先采用 650°C 的烟气间接干燥,然后对大块污泥进行破碎,蒸发出的水汽与烟气混合经过烟气净化系统处理后排空;

[0032] (2) 将干燥后的污泥在混合装置中与生物质粉末、氯化物充分均匀混合;

[0033] (3) 将步骤(2)中所得的混合物通入反应炉高温焚烧,焚烧产生的高温烟气用于步骤(1)中的污泥干燥;

[0034] (4) 步骤 (3) 中的固体产物经破碎筛分后得复合肥。

[0035] 步骤 (1) 中所述的污泥含水率为 74.3%，在干燥过程中污泥温度基本保持在 160℃左右，干燥时间为 60min，测得干燥后污泥含水率为 12%。在此干燥过程中污泥中的有机质没有发生分解，所制得的干燥污泥有较高的热值，高位热值为 $9.5\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。烟气间接干燥污泥后与污泥中的蒸发出的水分混合，经过一系列烟气净化处理工序，包括湿式洗涤、烟气脱硝、活性炭吸附等，去除其中的颗粒物、重金属、含硫、氯、氮污染物后，通过烟囱高空排放。

[0036] 步骤 (1) 中污泥经过简单机械破碎后得到污泥碎料，粒径约为 0.3cm，有利于干燥污泥的输运及后续与其他物料的均匀充分混合。

[0037] 步骤 (2) 中的氯化物为 CaCl_2 、 MgCl_2 的混合物，混合质量比例为 1 : 1。干燥污泥、生物质粉末、氯化物的混合质量比例为 1 : 1 : 0.15，氯化物为反应提供氯元素的同时也提供 Ca、Mg 两种植物生长的必须元素。添加生物质可以提高混合物的燃烧易燃性和热值，确保焚烧能在较高温度下进行，同时提供的钾元素及硼、钼、铁等微量元素。

[0038] 所述步骤 (3) 中高温反应炉焚烧温度为 880℃，步骤 (2) 制备的混合物料在空气气氛下焚烧即可达到该温度，在该温度下污泥中的虫卵、病菌等有害生物可以被彻底杀灭。焚烧灰体积减小到原物料体积的 25%左右，原料中的钾、磷及硼、钼、锰等元素在固体产物中富集，有利于提高肥料品质。同时在该温度下，在有氯化物存在时污泥中 Cd 和 Hg 的脱除率在 90%以上，Cr 的脱除率在 80%以上，Cu 的脱除率达到 60%，Pb、Zn 等重金属的脱除率在 50%以上，可以有效降低最终制的肥料中的重金属含量。

[0039] 所述的混合物料在高温炉内的停留时间在 50min，在此停留时间下重金属充分挥发，同时 Ca、Mg 元素与污泥中的磷充分接触反应，经检测固体灰中存在磷酸镁、磷酸钙、氯磷灰石、陨磷钙镁石及其与硅的复合物等矿物相，这些矿物相溶解度较小，在土壤中能够长期缓慢的释放磷元素，延长肥料肥效，减少未被吸收营养元素的流失，可以作为一种缓释肥。

[0040] 所述的焚烧当量比为 0.85，在该当量比下，可以是焚烧保持在弱还原性气氛下，使污泥和生物质中焚烧灰中含有的 Fe 保持二价形态，有利于增加植物对最终制备肥料中 Fe 元素的吸收能力。同时在该当量比下未燃尽的残余炭粉具有一定的保水保肥性能，可以吸附土壤中的营养物质起到缓释肥力的效果。

[0041] 所述步骤 (4) 中物料破碎粒径为 40 目。

[0042] 实施例 2：

[0043] 本实例利用生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法如下，其流程示意图见图 1：

[0044] 含水率为 80%的污泥采用温度为 700℃的烟气进行间接干燥，在干燥过程中污泥温度基本保持在 170℃左右，干燥时间为 30min，测得干燥后污泥含水率为 16%。在此干燥过程中污泥中的有机质基本上没有发生分解，所制得的干燥污泥高位热值为 $8.9\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。将干燥后的污泥块进行机械破碎，得到平均粒径约为 0.5cm 的污泥碎料。污泥间接干燥过程中所蒸发出的水汽与烟气混合后经过烟气净化系统处理后，经烟囱排向大气，废气处理工艺流程同实施例 1。干燥破碎后的污泥在混合装置中与碎木屑、 MgCl_2 的按照质量比为 1 : 2 : 0.05 的比例均匀混合。将混合物送至焚烧炉进行焚烧，焚烧温度约为 900℃，焚烧

当量比控制在 0.9 附近以保持弱还原气氛,混合物在炉内停留时间约为 35min。焚烧反应结束后,灰体积约为原物料体积的 21% 左右,原料中的铁、钙、钾、磷及硼、钼、锰等元素在固体产物中富集,有利于提高肥料品质。在 900℃ 的焚烧温度下,添加 $MgCl_2$ 使污泥中 Cd 和 Hg 的脱除率在 94% 以上,Cr 的脱除率在 78% 以上,Cu 的脱除率达到 64%,Pb、Zn 等重金属的脱除率在 47% 以上,灰中的重金属含量显著降低。经检测固体灰中存在磷酸镁、磷酸钙、氯磷灰石、陨磷钙镁石、硅铝化合物及磷与硅的复合物等矿物相,焚烧灰中的铁元素主要为三价,也有少量以二价形态存在。将焚烧灰经过粉碎后得到复合缓释肥,粒径约为 50 目。

[0045] 实施例 3:

[0046] 本实例利用生物质与污泥共利用制取复合缓释肥的方法如下,其流程示意图见图 1:

[0047] 含水率为 70.8% 的污泥采用温度为 500℃ 的烟气进行间接干燥,在干燥过程中温度基本保持在 150℃ 左右,干燥时间为 90min,测得干燥后污泥含水率为 9%。在此干燥过程中污泥中的有机质基本没有发生分解,所制得的干燥污泥高位热值为 $10.3MJ \cdot kg^{-1}$ 。将干燥后的污泥块破碎得到平均粒径约为 0.5cm 的污泥碎料。污泥间接干燥过程中所蒸发出的水汽与烟气混合后经过烟气净化系统处理后排入大气,废气处理工艺流程同实施例 1。干燥破碎后的污泥在混合装置中与碎木屑、氯化物的按照质量比为 1 : 0.5 : 0.3 的比例均匀混合,其中氯化物为 $CaCl_2$ 、KCl 的混合物,混合质量比例为 1 : 0.5。将混合物在焚烧炉中焚烧,温度约为 850℃,当量比控制在 0.95 附近,混合物在炉内停留时间约 90min。焚烧反应结束后,灰体积约为原料体积的 32% 左右,原料中的铁、钙、钾、磷及硼、钼、锰等元素在固体产物中富集,有利于提高肥料品质。在 850℃ 的焚烧温度下,氯化物的存在使污泥中 Cd 和 Hg 的脱除率在 88% 以上,Cr 的脱除率在 74% 以上,Cu 的脱除率达到 60%,Pb、Zn 等的脱除率在 45% 以上,灰中的重金属含量显著降低。经检测焚烧灰中存在磷酸镁、磷酸钙、氯磷灰石、硅铝化合物及磷与硅的复合物等矿物相,灰中的铁元素主要为三价,也有少量以二价形态存在。将焚烧灰粉碎后得到复合缓释肥,粒径约 40 目。

[0048] 上述详细说明是针对本发明的可行实施例的具体说明,该实施例并非用以限制本发明的专利范围,凡未脱离本发明的等效实施或变更,均应包含于本发明的专利范围中。

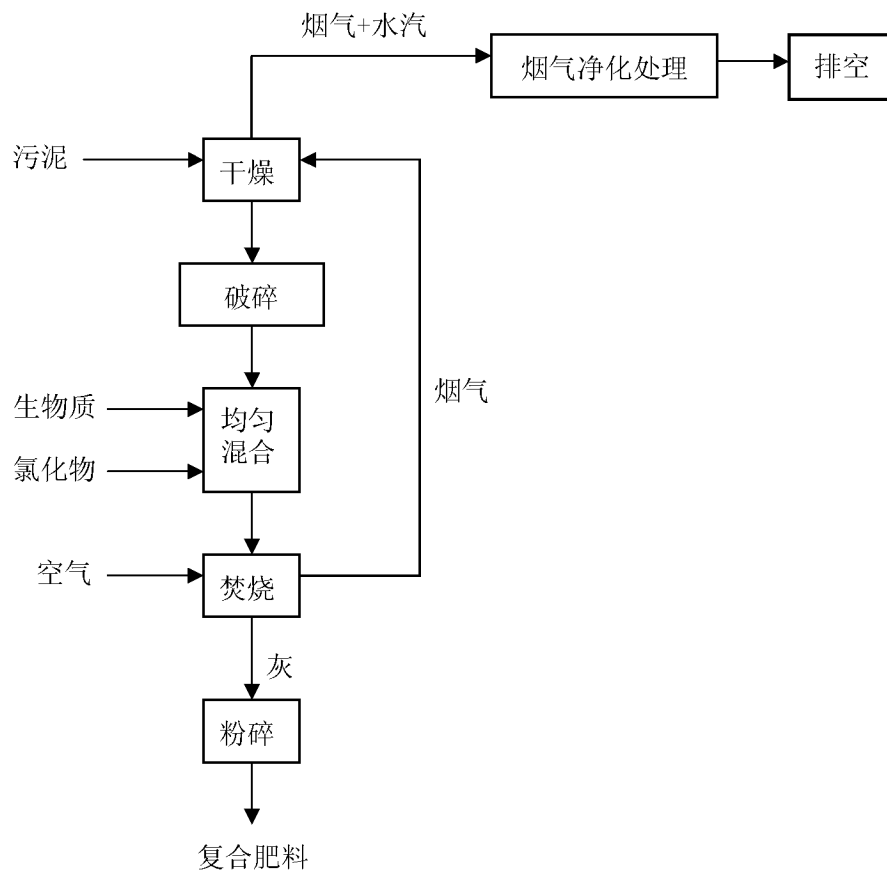


图 1