

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10L 1/00

C08J 11/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110833.1

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1067425C

[22] 申请日 1997.4.30 [24] 颁证日 2001.3.22

[21] 申请号 97110833.1

[30] 优先权

[32] 1996.5.1 [33] JP [31] 132568/1996

[73] 专利权人 株式会社荏原制作所

地址 日本东京

[72] 发明人 永松定祐 肥后勉 福田俊男

[56] 参考文献

US4213857 1980. 7. 22 CO2C1/16

US4289625 1981. 9. 25 CO2F3/28

US4597872 1986. 7. 1 CO2F11/04

审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

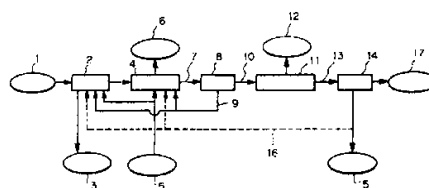
代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

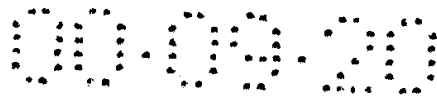
[54] 发明名称 有机性废弃物的资源化方法

[57] 摘要

本发明提供可将含水率低的浆液进行水热反应处理的、浆液在贮存期间不腐败、而且可有效地处理水热反应后的浆液的水相的有机性废弃物资源化方法。该方法的特征是包括以下工序：将有机性废弃物的浆液贮存在厌氧性消化槽中进行发酵，由此生成含甲烷气体和发酵浆液的甲烷发酵工序(4)；和将上述发酵浆液供给到水热反应，由此生成碳浆的水热反应处理工序(11)；和通过从上述碳浆分离上述水相，为得到具有高发热量的浓缩碳浆而进行的浓缩工序(14)。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 有机性废弃物的资源化方法，包括以下工序：

通过将有机性废弃物的浆液贮存在厌气性消化槽中使其发酵，由此生成含甲烷气体和发酵浆液的甲烷发酵工序；

将上述发酵浆液供给到约 250℃ ~ 约 300℃ 的高温和约 50 ~ 约 200 大气压的高压的水热反应中由此生成碳浆的水热反应处理工序；

通过从上述碳浆分离水相，为得到具有高发热量的浓缩碳浆而进行的浓缩工序。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征是在供给到上述甲烷发酵工序之前，预先除去上述有机性废弃物的浆液中的粗大固形物。

3. 权利要求 1 所述的方法，其特征是在上述甲烷发酵工序中在上述有机性废弃物中添加水，由此在使废弃物浆液化的同时维持发酵条件。

4. 权利要求 1 所述的方法，其特征是在供给到上述水热反应之前，先将上述发酵浆液供给到为降低含水率的脱水工序中。

5. 权利要求 4 所述的方法，其特征是将在上述脱水工序中分离的液体返回上到上述厌气性消化槽中。

6. 权利要求 1 所述的方法，其特征是将在上述浓缩工序中分离的水相返回到上述厌气性消化槽中。

有机性废弃物的资源化方法

本发明涉及使有机性废弃物资源化的方法，特别是涉及通过将城市垃圾、屎尿、下水污泥或产业废弃物等固体状、污泥状、或液体状有机性废弃物进行水热反应处理，进行资源化的方法。

作为通过水热反应处理，使废弃物资源化的方法，以下的方法还处于研究开发阶段。将废弃物，若含有固形物，则将其破碎至数 mm 以下的粒径，作成具有可用泵输送程度的含水率的原料浆液，进行水热反应后，作成碳浆。进而，利用碳浆容易与水分离的特点，除去水，得到发热量在 4000 - 5000Kcal/kg 以上的浓缩碳浆，制成燃料。

在此，所说的碳浆，是指含的有机成分，进行脱卤化和脱二氧化碳化，变化成称作炭（Char）的碳化物、油分和水溶性成分的物质和水的混合物。另外，所说的油分是指利用二氯甲烷等有机溶剂进行萃取的物质，所说的水相是指过滤有机溶剂萃取残渣得到的滤液，所说的固相，是指除去油分和水相后剩下的物质。另外，所说的水热反应处理，是指加压到反应温度的饱和蒸汽压以上后，升温到反应温度，发生化学反应。在处理城市垃圾等的废弃物时，该反应温度在 300 - 350℃ 左右、压力在 150 个大气压左右。

可是，上述方法有如下问题。

水热反应的原料浆液，由于废弃物引起的流动性差、粘度高，所以含水率必须高到 85 - 90 % 左右，造成设备的可处理废弃物量减少和在升温 and 冷却时需要大的热负荷和冷却负荷。

在废弃物处理设施中，一般接受贮存的设备，为了容纳接受量的变动，使供给后段的处理设备的废弃物均质化，需要作成较大容量。例如，在厚生省的垃圾处理设施结构指南中，规定将焚烧设备的垃圾槽作成每天计划贮存最大量的 2 天以上的容量。因而，在垃圾槽中实际上贮存大量的废弃物。在水热反应处理设备中，为了使原料浆液混合、均一化，

希望将废弃物作成供给水热反应的原料浆液形态，一边混合，一边贮存在槽中。但是，若如上所述贮存大量的废弃物，则浆液发生腐败，有在水相中的 COD 升高、产生恶臭、影响卫生的问题。

另外，在水热反应后，从碳浆分离的水相中的含有有机物的浓度，与原料浆液的水相相比较，有相当地减少，但有机物量通常仍具有 2 万 - 3 万 ppm 的浓度，为了进行生物处理，需要用大量水稀释，在含有重金属时，绝对不能进行生物处理，不得不使用燃料燃烧即进行蒸发、氧化处理。

进而，从水热反应后的浆液，除去水相，在得到浓缩碳浆的浓缩工序中进行过滤脱水时，由于油分引起固着和堵塞，所以必须频繁清洗过滤器。因此，为了连续运转水热反应设备，所以需要备用设备，而且在运转上加大了负担。

这样，虽然对于水热反应本身进行了相当地研究，但在通过水热反应将废弃物作成发热量高的浓缩碳浆进行资源化的技术在实用方面还存在问题。

本发明的目的在于提供可将含水率低的浆液进行水热反应处理、在浆液贮存期间不腐败、而且可有效地处理水热反应后的浆液的水相的有机性废弃物的资源化方法。

为了解决上述课题，本发明提供了一种方法，其特征是包括以下工序：通过将有机性废弃物的浆液贮存在厌气性消化槽使其发酵，由此生成含有甲烷的气体 and 发酵浆液的甲烷发酵工序；和将上述发酵浆液供给到水热反应中由此生成碳浆的水热反应处理工序；和通过从上述碳浆分离上述水相得到具有高发热量的浓缩碳浆的浓缩工序。

以下，参照附图，详细地说明本发明方法。

图 1 概略地表示本发明方法的工序。首先，将废弃物 1，供给到为除去粗大固形物等的前处理工序 2。在该工序中，将废弃物中的固形物破碎成数 mm 以下，并尽可能除去玻璃、瓦砾和金属类等的无机成分。污泥和废液等原本很细不需要破碎的或几乎不含固形物的，根据需要，通过滤网，将超过 10mm 左右的粗大固形物作为异物 3 排除。在使废弃物浮游在液体中的状态下，通过破碎、分离，容易地得到废弃物浆液。

或者在破碎、分离后，将废弃物与液体混合，得到废弃物浆液。或者，在下述的甲烷发酵工序中，通过将水添加在废弃物中，也可进行浆液化。

在以下的甲烷发酵工序 4 中，首先，从厌气性消化槽底的一端供给前处理得到的废弃物或废弃物浆液，隔绝空气，贮存在消化槽中，将 pH 保持在 6 - 8 中性范围，将温度控制在 30 - 60℃ 左右，消化槽中 - 上部的液体的水溶性有机成分的 COD 达到 5000 - 100000mg/l 左右。该调节是通过加入补充水 5 来进行的。在消化槽中，生成二氧化碳气和甲烷气体，附着在生成泡上的甲烷发酵菌体上浮，脱去气体后沉降，中 - 上部被适当地搅拌。消化槽作成密闭容器，液面高度大致保持一定，排出聚集在顶部的含高浓度甲烷的发酵气体 6。

补充水 5 是为了将废弃物浆液的含水量调整到适于甲烷发酵的量而使用的。另一方面，前处理工序 2 中破碎废弃物是使用碎浆机等水中破碎机，在为分离异物而使用比重分离机和液体旋流器时，废弃物中的固形物的浓度越低越容易破碎和分离。为此，也可将补充水 5 供给到前处理工序 2，或供给到前处理工序 2 前面的贮存阶段的废弃物 1 中。在前处理工序 2 中，将废弃物浆液的含水量作成与甲烷发酵工序 4 的含水量相同，或者比其含水量多，进行前处理，在前处理后进行脱水，将由此产生的水再返回到前处理工序 2 中再使用。

不使用补充水 5，或者与补充水 5 同时，将甲烷发酵后的脱水工序 8 产生的循环水 9 和，或者后述的浓缩工序 14 中产生的循环水 16 返回到前处理工序 2 和甲烷发酵工序 4。由此，可节约补充水 5，降低排水 15 向系统外的排水量。

由于甲烷发酵菌体主要在消化槽中的中 - 上部循环，所以若将发酵浆液 7 从消化槽底部进口的对面端取出，则增殖速度慢的甲烷发酵菌体的流出减少。另外，根据废弃物的种类，比充满在消化槽的液体的比重轻的上浮。在有可能进入这样的废弃物时，在液体的水面上缓慢进行搅拌，一边沉降附着在泡上的甲烷发酵菌体，一边使用淘出机将上浮的废弃物，从消化槽排出，也可与从消化槽底部排出的发酵浆液一起排出。另外，在消化槽中，毒性物质的浓度一定不要超过阻碍甲烷发酵的浓度以上，例如，氨态的氮在 200mg/l 以下、硫化氢态的硫在 100mg/l 以下

是大概的指标，这也是调节补充水量的根据。

在该甲烷发酵中，由于选择性地消耗水溶性有机成分，所以粘性物质消失，粘度通常低到接近水的程度。在这一点上，对于富含淀粉、蛋白质和微生物菌的废弃物，其改质效果大。另外，对于不溶于水的废弃物细粒，几乎不进行甲烷发酵，但食品厨房垃圾等易分解性有机物产生腐败，在下一个工序的水热反应处理时崩解，容易起到作为浆液的润滑剂的作用。

从消化槽取出的发酵浆液 7，送到水热反应处理工序 11 中，但优选的是在这之前，供给到脱水工序 8，作成原料浆液 10。如上所述，分解液可作为发酵循环水 9，回到甲烷发酵工序 4 的消化槽中。只要通过该脱水，使原料浆液 10 的含水率降到极低，就可使水热反应装置的泵、热交换器和水热反应器的容积变小，另外，使升温 and 冷却所需的热负荷变小。当然，作为流体，为了通过泵和配管，其浆液必须具有流动性。

根据原料废弃物不同，其适宜的含水率不同，但对于富含食物残渣的废弃物，未消化的残存固形物，由于成为给与浆液流动性的润滑剂，所以可以大大地减少游离水量，可作成约 40 % 含水率的浆液。

将脱水后得到的原料浆液 10 供给到在高压、高温下进行水热反应处理工序 11 中。在水热反应中，通常温度是 250 - 350 ℃，压力是根据温度，调节成比在该温度下的饱和蒸汽压高的 50 - 200 个大气压，温度越高，反应时间越短，但通常为 10 几分钟乃至 1 - 2 小时。从原料浆液中的化合物脱去卤元素和氧的反应在 250 ℃ 左右发生。该反应在氧化性氛围中难以进行，但由于没有特别吹入氧，所以成为强还原状态，进行脱氧·脱卤化反应。

其结果是分子链状结构断开，排出以二氧化碳为主体的含硫化氢、硫醇、氨等的气体 12，变成碳含有率高的脆性炭固相、油分及低级有机酸和醇、醛、酮等的水溶性有机化合物和溶入盐类的水相组成的混合物的碳浆 13。在此，对于由甲烷发酵得到的原料浆液 10，已经以甲烷的形式从原料废弃物中减少了氢，所以碳浆液中的油分很少。另外，由于通过甲烷发酵，原料浆液 10 中的水溶性有机物选择性地减少，碳浆 13 的水相中的有机化合物量减少。油分在常温下一般是焦油状或沥青状的

重质油，流动点通常超过 50℃。

通过脱氧反应，水相的粘度几乎与水相同，固相和油分也不成为胶体，沉降性好，碳浆 13 具有易于脱水的性状。

得到的碳浆 13，在浓缩工序 14 中分离水相，成为含水率低、发热量高的浓缩碳浆 17。在该浓缩工序 14 中，由于废弃物的种类不同，比水相的比重轻的炭和油分也存在于浆液中，所以通常是使用经过过滤的脱水。因此，有必要将碳浆 13 冷却到 50℃ 以下极低的温度，将油分形成固形物后进行脱水浓缩。在浓缩过程中冷却，油分从液体变成固体状的条件下运转时，油分固着在装置上，引起通路堵塞、过滤面堵塞和高速旋转体失去平衡等问题。浓缩工序 14 中分离的水相，尽管相对于未进行甲烷发酵的原料浆液的数万 mg/l 的 COD 有大幅度的降低，但仍具有高浓度的 COD。因此，若将该水相作为水热反应循环水 16 返回到甲烷发酵的消化槽，则可降低向消化槽补加的补充水量和产生的排水 15 的量。但是，该循环水量，有必要调整到使氨态氮和硫化氢态硫等甲烷发酵的毒性物质的浓度不超过阻碍浓度以上的范围的量。

实施例

以下，用实施例，具体说明本发明。

对于将城市垃圾浆液化后供给到甲烷发酵和水热反应，和不进行甲烷发酵而直接供给到水热反应进行比较实验。

作为原料的城市垃圾的组成如下。

三成分：水分 40 %、可燃成分 52 %、灰分 8 %。

可燃成分中的元素组成：

碳 48 %、氢 8 %、氧 42 %、氯 1.0 %、氮 0.6 %、硫 0.4 %。

将城市垃圾尽量去除灰分，加入水后用混合机破碎到数毫米以下，加入甲烷发酵菌体，在 pH7 - 8、温度 34 - 38℃ 下放置 10 天。发生的气体量是甲烷气体 89g/kg 垃圾、二氧化碳气体 105g/kg 垃圾。此时，相对于甲烷气体和二氧化碳气体的总量的甲烷气体浓度是 70 容积%。

将得到的浆液放置在滤纸上，在此状态下进行过滤时，浆液的组成如下。

三成分：水分 54 %、可燃成分 44 %、灰分 2 %。

可燃成分的元素组成：碳 47 %、氢 5 %、氧 44 %、氯 1.5 %、氮 0.9 %、硫 0.6 %。

将供给到上述甲烷发酵的原料浆液和不供给到甲烷发酵的原料浆液，在高压釜中进行水热反应处理。处理条件是温度为 325 ℃、压力为 150 个大气压、反应时间为 10 分钟。

其结果，将未供给到甲烷发酵的原料浆液进行水热反应处理后的碳浆中的组成比率如下。

油分 28 %、气体 13 %、固相 47 %、水相溶解成分 12 %。另一方面，将供给到甲烷发酵的原料浆液进行水热反应处理后的碳浆中的组成比率如下。

油分 19 %、气体 9 %、固相 68 %、水相溶解成分 4 %。

若按照水热反应处理，有机性废弃物从城市垃圾到屎尿、产业废弃物，应用范围广，不论是固形物、污泥、废液等任何状态都可以，不必进行特别细致的区分，可得到发热量高的浓缩碳浆。浓缩碳浆可直接作为流动床锅炉的燃料，或作成 CWM 作为燃烧炉的燃料，也可作为用德士古法得到的氨原料。这样，按照本发明，可将有机性废弃物转变成具有广泛用途的资源。

特别是，按照本发明，在调制原料浆液阶段中，通过甲烷发酵分解，可得到如下效果。

(1) 可得到作为燃料和化学原料有用的高浓度甲烷。

(2) 可使原料浆液的粘性降低、原料浆液的含水率降低，可将水热反应装置和反应生成物的水相分离装置作成紧凑型，大幅度降低设备费用和运转费用。

(3) 在该种废弃物处理设备中，必需要接受废弃物贮槽和废弃物的均质化，但本发明中，作为甲烷发酵装置的厌气性消化槽兼有此功能。

(4) 水热反应后，可大幅度降低从碳浆分离的水相中含有的有机物浓度，容易进行排水处理。

(5) 通过水热反应在浆液中生成的油分，是造成在除去水相得到浓缩碳浆时进行过滤脱水等操作时引起固着和堵塞的原因，但通过将原料浆液进行甲烷发酵分解，可减少该油分。

本发明提供了适用于有机性废弃物处理的新的废弃物资源化方法，利用该方法可高效回收通过甲烷发酵得到的甲烷气体和通过水热反应的碳浆，因此本发明对于废弃物的资源化作出了很大的贡献。

附图的简单说明

图 1

是本发明废弃物的资源化方法的概略工序图。

符号说明

1：废弃物、2：前处理工序、3：杂质、4：甲烷发酵工序、5：补充水、6：发酵气体、7：发酵浆液、8：脱水工序、9：发酵循环水、10：原料浆液、11：水热反应处理工序、12：排出气体、13：碳浆、14：浓缩工序、15：排水、16：水热反应循环水、17：浓缩碳浆。

图 1

