

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C02F 11/08 C02F 11/10
C02F 1/74 C02F 1/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97112932.0

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1092153C

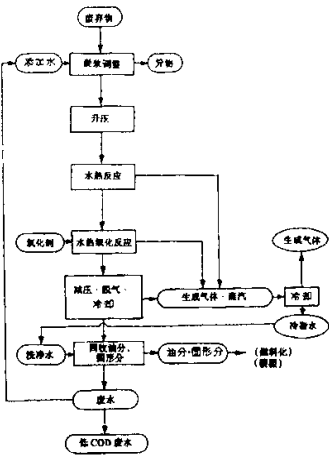
[22] 申请日 1997.6.4 [21] 申请号 97112932.0
[30] 优先权
[32] 1996.6.4 [33] JP [31] 162454/96
[32] 1997.5.28 [33] JP [31] 138626/97
[73] 专利权人 株式会社荏原制作所
地址 日本东京
[72] 发明人 肥后勉 芹川罗伯特正浩 近藤和博
审查员 韩爱朋

[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 2 页 说明书 4 页 附图 6 页

[54] 发明名称 含有有机物的水介质的处理方法及水热
反应装置

[57] 摘要
本发明提供了可以降低含有有机物的水介质的 COD
的处理方法。该方法是,不添加氧化剂,对含有有机物的
水介质进行水热反应,然后在有氧化剂存在下再次进行
水热反应。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 含有有机物的水介质的处理方法，其特征是，具有下列工序：

在 200℃ 以上、374℃ 以下的第 1 温度下，在上述第 1 温度的水蒸气压以上的压力下，不添加氧化剂，对含有有机物的水介质进行前处理的第 1 工序；

在 200℃ 以上、374℃ 以下的第 2 温度下，在上述第 2 温度的水蒸气压以上的压力下，为了减少经过前处理的水介质的化学需氧量，在足量氧化剂的存在下处理上述水介质的第 2 工序，

其中，从第 1 工序所得到的水介质中除去固形物，得到水溶液，在第 2 工序中处理该水溶液。

2. 权利要求 1 所述的处理方法，其中，第 1 工序的水介质是含有分散于水中的可燃性粒子的淤浆。

3. 权利要求 1 或 2 中所述的处理方法，其中，所述氧化剂的量相当于所述水介质的化学需氧量的 0.1 - 1.0 当量。

4. 权利要求 1 - 3 中任一项所述的处理方法，其中，所述氧化剂是氧、臭氧或过氧化氢水溶液。

5. 权利要求 1 - 4 中任一项所述的处理方法，其中，所述第 2 温度是在第 1 温度以上。

6. 水热反应装置，其特征是，该装置具有下列部分：

可以耐水热反应的压力的容器；

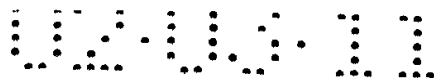
用于加热该容器的加热装置；

用于将水介质导入上述容器的液体入口；

用于从上述容器中排出水介质的液体出口；

以及在上述容器中进行水热反应时可以导入流体状态的氧化剂的氧化剂入口。

7. 权利要求 6 所述的水热反应装置，其特征是，该装置具有将上述容器内部的水介质的液面控制在一定范围内的液面调节机构；将上述容器内部的压力调节在一定范围内的压力调节机构；上述液面调节机构具有由气体和水介质的压力差进行检测的液面检测器和水介质的排出阀，上述压力



调节机构具有用于检测气相压力的压力检测器和用于排出气体的阀，所说的液面调节机构和压力调节机构被设置于容器上部。

含有有机物的水介质的处理 方法及水热反应装置

本发明是关于含有有机物的水介质的处理方法及水热反应装置，特别是关于由城市垃圾、粪尿、下水道污泥或工业废弃物等固形状、污泥状或液状的有机废弃物生成原料淤浆，然后进行水热反应的方法。

将废弃物转变成燃料或碳源加以利用的技术日益受到人们的关注。城市垃圾、粪尿、下水道污泥、工业垃圾等废弃物，一般都含有有机物，人们希望对这些有机物进行处理，使之转变成容易利用的形态，作为能源或C 1 化学工业等的碳源。作为能源来说，希望每单位质量的发热量比较高。

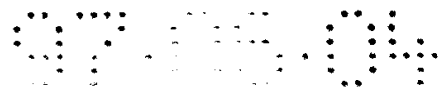
作为将废弃物中所含的有机物转变成有用资源的方法，人们研究了水热反应处理。具体地说，首先进行废弃物的粉碎、分离等前处理，得到含水的原料淤浆，然后对该原料淤浆进行水热反应处理，得到碳淤浆（カーボンスラリー），然后从该碳淤浆中除去水和溶解于水中的有机成分。

图3中示出以往采用水热反应的处理方法的工艺流程图。

首先，对废弃物进行前处理。在废弃物含有固形物的场合，将固形物破碎成直径几个毫米以下。在该粉碎工序中，尽可能地除去玻璃、瓦砾、金属等无机固形物。另一方面，在废弃物是污泥、废液等而不需要破碎的场合，根据需要使之通过筛网，把超过10mm的粗大固形物作为异物排除出去。

上述粉碎工序和分离工序，最好是在将固形物分散于液体中的状态下进行，这样可以容易得到原料淤浆。另外，也可以在空气中进行破碎工序，然后将破碎的废弃物与含水的液体混合，得到原料淤浆。该原料淤浆最好是达到适当的含水率，以使其具有可以用泵输送的流动性。原料淤浆通常具有含有水和溶解于水中的物质的介质以及分散于该介质中的可燃性粒子，粘度较高。

随后，不添加氧化剂，使原料淤浆进行水热反应，生成碳淤浆。所述的水热反应，是指在水的存在下保持在高温和高压下的反应，在该水热反



应工序中，例如加压至150个大气压以上，然后，至少保持该压力，升温至250-350℃的温度，在这种状态下通常保持数十分钟。例如，在连续处理的场合，先将特定容器的内部升温，然后将原料淤浆加压送入该容器内，使原料淤浆在高温、高压下滞留一定的时间。另一方面，在分批处理或反复进行分批处理的准连续处理的场合，将原料淤浆密封在密闭耐压容器中，然后升温，随着温度上升，水蒸气压和压力提高。

在水热反应中，原料淤浆中所含的各种有机物分解。例如，被溶解的氧和有机物中所含的氧原子所氧化，生成二氧化碳。此外，还生成若干氨、硫化氢、硫醇等还原性气体。废弃物中所含的盐转移到水相中。另外，有机化合物中含有的氯原子、溴原子等卤原子也脱离，生成含有卤原子的盐，转移到水相中。

上述的碳淤浆是指有机物至少部分地脱卤化或脱羧化、变成被称为碳(c h a r)的碳化物、油分等物质与水混合的产物。另外，所述的油分，是指用己烷或二氯苯等有机溶剂萃取的产物。因此，油分中还含有焦油或沥青等在室温下固形化的物质及水溶性的有机化合物。所述的水相是指用有机溶剂萃取后的残渣经过滤得到的液体，所述的固相是指将油分和水相过滤后得到的滤渣固形分。

水热反应后进行闪蒸操作和间接热交换等，减压至大气压，与此同时进行冷却、脱气。

所得到的固形分或固化的油分，可以形成除去卤原子、含水率低且发热量相对较高的容易粉碎的物质。

在原料淤浆含有可燃性粒子的场合，经过水热反应处理，在碳淤浆中生成碳素含量提高的、是脆的碳的固体粒子。另外，通过伴随该水热反应发生的分解反应，淤浆的粘性减小，碳淤浆的脱水容易进行。碳淤浆经过脱水后，可以将这些固体粒子作为燃料，在具有流化层的锅炉中燃烧。另外，将这样的固体粒子在石油或水中微粉碎后形成淤浆，可以作为燃料。这样的淤浆具有流动性，从这一点看，它们是假液体，便于贮存和输送。这与煤的油淤浆COM(C o a l O i l M i x t u r e)或煤的水淤浆CWM(C o a l W a t e r M i x t u r e)是一样的。例如，可以得到发热量在3000-5000kcal/kg以上的浓缩碳淤

浆。

对于具有流化层的锅炉，可以将碳淤浆脱水后的滤渣投入到炉膛中。这样的滤渣经过润湿后是团块状的，因此不会被炉膛中的气体吹散，进入流化层中，在 $600 - 850^{\circ}\text{C}$ 的流化介质中互相摩擦、干燥、崩裂、着火燃烧，从而提高燃烧效率。通过将锅炉底部和烟道底部的沉降灰和集尘灰再次供入流化层中的所谓返灰，可以进一步提高燃烧效率。

在原料淤浆中所含有机物的分子中含有卤原子的场合，通过水热反应处理和碳淤浆的脱水，可以除去卤原子。另外，在将碳淤浆作为燃料的场合，燃料中的卤原子会腐蚀与排出气体接触的的金属，使灰熔化，生成铁鳞或熔渣，或者使重金属挥发。另一方面，在作为水泥烧成用燃料使用的场合，水泥制品中的盐浓度增大。因此，除去卤原子可以减少金属的腐蚀，防止产生铁鳞或熔渣，并且可以用来作为水泥烧成燃料。上述卤原子可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。在这里，容易产生问题的主要是与其它元素相比含量高得多的氯原子，例如废弃物是城市垃圾的场合，或者废弃物中含有大量聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等含氯聚合物的场合。

碳淤浆脱水后，为了进一步除去含氯原子的盐，也可以进行水洗，除去残留水，得到固形分或油分。脱水水洗装置最好是使用吊桶式离心脱水机。这样可以高效率地进行脱水工序、洗净工序和洗净水的脱水工序。

但是，这样从碳淤浆中分离出的排放水中含有高浓度的、通常相当于 $2 \sim 10$ 万 ppm 的化学需氧量 (COD) 的有机物。这样的有机物例如可以举出醇类、酮类、胺类等。含有有机物的水通常要进行生物处理，但是，在含有这样高浓度的有机物的场合，必须预先用大量的水稀释后才能进行生物处理，或者不得不用燃料油进行蒸发氧化处理。

本发明的目的是，提供可以将碳淤浆的排放水的化学需氧量 (COD) 降低到可以容易进行生物处理的程度的处理方法。本发明的另一目的是，提供不仅限于碳淤浆、而且可以更广泛地降低含有有机物的水介质的 COD 的处理方法。

本发明的第一个方面是提供含有有机物的水介质的处理方法，其特征是，具有下列工序：

在 200°C 以上、 374°C 以下的第 1 温度下，在上述第 1 温度的水

蒸气压以上的压力下，不添加氧化剂，对含有有机物的水介质进行前处理的第1工序；

在200℃以上、374℃以下的第2温度下，在上述第2温度的水蒸气压以上的压力下，为了减少经过前处理的水介质的化学需氧量，在足量氧化剂的存在下处理上述水介质的第2工序。

在本发明中，第1工序的水介质最好是含有分散于水中的可燃性粒子的淤浆。

另外，最好是从在第1工序所得到的水介质中除去固形物，得到水溶液，在第2工序中处理该水溶液。

再有，上述氧化剂的量最好是相当于上述水介质的化学需氧量的0.1-1.0当量。

此外，上述氧化剂最好是氧、臭氧或过氧化氢水溶液。

另外，第2温度最好是在第1温度以上。

本发明的第二个方面是提供一种水热反应装置，其特征是，该装置具有下列部分：

可以耐水热反应的压力的容器；

用于加热该容器的加热装置；

用于将水介质导入上述容器的液体入口；

用于从上述容器中排出水介质的液体出口；

以及在上述容器中进行水热反应时可以导入液体氧化剂的氧化剂入口。

另外，该水热反应装置最好是还具有下列部分：将上述容器内部的水介质的液面控制在一定范围内的液面调节机构；将上述容器内部的压力调节在一定范围内的压力调节机构；上述液面调节机构具有液面检测器，上述压力调节机构具有压力检测器。

发明的实施方案

在本发明的第一个方面中，不添加氧化剂进行水热反应（第1工序），然后在氧化剂的存在下进行水热反应（第2工序）。无论是哪一个水热反应，水介质都是在不形成超临界的温度和压力下进行水热反应处理，即在374℃以下的温度下进行水热反应处理。374℃是水的临界温度，在

比临界温度高的温度下产生超临界现象，不能区分气相和液相。另外，在超临界情况下，盐类一般不能溶解，油类溶解，此外粘度降低，不能维持淤浆。

第1工序中的温度是200℃以上、374℃以下，优先选择200-350℃，最好是200-300℃。这是因为，温度低时，水中不溶性的反应生成物增多，因此适合于以不溶性成分作为燃料源。但是，温度低于200℃时，反应速度迟缓，是不可取的。

另外，第2工序中的温度也是在200℃以上、374℃以下。第2工序的温度应当比第1工序的温度高，优先选择高30℃以上，最好是高50℃以上。这是因为，为了使溶解于水中的有机物氧化，温度高可以增大反应速度。第2工序的温度优选的是250℃以上、374℃以下，最好是300℃以上、374℃以下。

无论是哪一个水热反应，都要在该温度的水蒸气压以上的压力下进行处理，即在水以液相存在的条件下进行水热反应处理。所述的“蒸气压”，是指在一定的温度下与液相或固相处于平衡状态的气相的压力。在本发明中，主要的问题是在高温、高压下的水的蒸气压，因此，上述“蒸气压”主要是指与液相处于平衡状态的气相的压力。水的蒸气压受到溶解于水中的成分的影响，因此，一般地说，溶解有有机物或盐的水介质的蒸气压与纯水的蒸气压不同。

无论是哪一个水热反应，压力都应该在从水蒸气压到比水蒸气压高50个大气压的压力范围内。压力比水蒸气压高50个大气压以上时，需要耐压性很高的反应器，因而不可取。另外，优选的压力是从水蒸气压到比水蒸气压高10个大气压的压力范围，最好是从水蒸气压到比水蒸气压高5个大气压的压力范围。这是因为操作过程中压力的变化一般是在5个大气压以内。另外，在超过规定的上限压力的场合，应当启动安全阀。

无论是哪一个水热反应的场合，在连续处理时，最好是先提高压力，然后再升高温度。另一方面，在分批处理或反复进行分批处理的准连续处理时，也可以将物料装入密闭容器内，然后升温，伴随温度的升高，上升的蒸气压使压力提高。

图6示出纯水的相图。图中，曲线OA是蒸气压曲线，它表示液体的

蒸气压随温度的变化。曲线OA还表示压力与液体沸点的关系，在一定压力的条件下，如果加热液体，在达到曲线OA时，液体沸腾。

曲线OA在临界点A处终止，临界点的温度、压力、摩尔体积分别叫作临界温度、临界压力、临界体积。它们统称为临界常数(critical constant)。临界常数是物质固有的常数。在临界点，气体和液体的摩尔体积是一致的。

在超过临界温度或临界压力的温度或压力下，形成无法区分气体和液体的流体，这样的流体叫作超临界流体(supercritical fluid)。例如，水的临界温度是374℃，临界压力是218 atm。如果在临界温度以下压缩气体，在到达蒸气压曲线时，产生急剧液化。与此相对，在比临界温度高的场合，在气体与液体之间不会产生不连续的变化。

在本发明的第1工序中，对“含有有机物的水介质”进行处理。该“水介质”只要是含水的介质即可，可以是悬浮液、乳化液、水溶液中的任一种。另外，在水介质中还可以混合有液体的有机物。有机物可以是液体的，也可以是固体的。因此，“含有有机物的水介质”包括：水中分散有非沉降性固体可燃性粒子的悬浮液，水中分散有液体可燃性粒子的乳化液，溶解有液体有机物的水溶液，以及它们的混合物。“含有有机物的水介质”包括原料淤浆和碳淤浆，它们都含有含水、液体有机物、溶解盐类的连续相和含可燃性粒子的分散相，此外还可以含有灰等不燃性固体。可燃性粒子大多是固体，另外还可以含有焦油、沥青等固体。

在本发明的第2工序中，经过水热反应处理的水介质，在氧化剂的存在下再次进行水热反应处理，使水介质中含有的有机物氧化，降低水介质的化学需氧量。这样，从水介质中分离固形物后的排水的处理变得容易进行。

在不存在氧化剂的情况下，经过水热反应生成以二氧化碳为主并含有硫化氢、硫醇、氨等的气体。与此相对，在存在氧化剂的情况下，与不存在氧化剂的情况相比，二氧化碳含量增加，硫化氢、硫醇、氨的含量降低，此外，水相中的硫酸根离子(SO_4^{2-})和硝酸根离子(NO_3^-)的浓度增加。

氧化剂最好是基本上不含有铬、锰等重金属，因为这些重金属会污染排放水，造成环境污染。

作为氧化剂，具体地说，优先选用氧、臭氧或过氧化氢水溶液，最好是使用氧。上述的氧可以使用含有氧气的气体如空气，例如，直接向反应器中导入高压的空气，从而也就导入了空气中的氧气。

或者，也可以使用溶解了氧气的水等液体。氧气（包括以空气的形式添加的场合）等气体形态的氧化剂，温度越低或压力越高，在水中的溶解度越高。因此，也可以在高压下预先将气体形态的氧化剂溶解在冷水中，然后将该冷水添加到淤浆中。

在本发明中，氧化剂的使用量应足以减少水介质的化学需氧量。这里所说的化学需氧量，是试验样品中的有机物的氧当量的测定值。例如，使水介质的试样在硫酸中与已知量的重铬酸钾一起回流 2 小时。在回流之前，添加硫酸汞使直链化合物氧化，为了防止氯化物离子的氧化，添加硫化汞。对于硫酸铁铵标准滴定未反应的重铬酸钾，可以求出水介质的 COD。

本发明中使用的氧化剂的量，应相当于水介质的化学需氧量的 0.1 - 1.0 当量。氧化剂不足 0.1 当量时，不能充分降低水介质的化学需氧量；反之，氧化剂高于 1.0 当量时，需要使用高于水介质的有机物氧化所需要的氧化剂，氧化剂的损耗增大。因此，为了降低水介质的化学需氧量，氧化剂的量在水介质的化学需氧量的 1.0 当量以下为宜，优选的是 5 当量以下，最好是 2 当量以下。

在本发明中，可以在第 1 工序后、第 2 工序前，从水介质中预先除去有机固体粒子等固形物，或者，也可以在第 2 工序之后除去有机固体粒子等固形物。无论是哪一种情况，固形物都可以用于燃料源或碳源。

上述的后一种情况，在第 2 工序的水热反应处理中，希望不使作为水介质中的可燃物的且能从水介质中分离的物质全部氧化。具体地说，最好是主要使淤浆中的溶解于水中的低级醇、低级羧酸等水溶性有机物氧化，而固体可燃性粒子不怎么氧化。从这种观点考虑，氧化剂的量在水介质的化学需氧量的 1 当量以下为宜，优选的是 0.8 当量以下，最好是 0.5 当量以下。因此，氧化剂的量优选的是相当于上述水介质的化学需氧量的 0.

2 - 0.8 当量, 最好是相当于 0.3 - 0.5 当量。

另一方面, 上述前一种情况, 在第 2 工序的水热反应处理中, 可以使水介质中的有机物全部氧化。氧化剂的量应在水介质的化学需氧量的 0.8 当量以上, 优选的是 1 当量以上, 最好是 2 当量以上。在这种情况下, 在第 1 工序的水热反应处理后, 一旦冷却到 100℃ 以下即分离出成为燃料等的固形分、油分。

实施例

图 4 中示出本发明的第二个方面的反应器的简略结构图。反应器 1 大致为立式的圆筒形状, 顶部弯曲成类似于 S 形。该反应器 1 的垂直方向的长度优选是直径的 5 倍以上, 最好是 10 倍以上。为了不使用高压泵而获得所需要的压力, 反应器 1 的高度应在 150 m 以上, 最好是 200 m 以上。

反应器 1 的外周设有加热装置 20, 可以加热反应器 1 内部的淤浆。加热装置 20 的原理没有特别限制, 可以采用电磁感应、热幅射、高温流体套等进行加热。在氧化剂添加位置的下游一侧的区域 c 中, 在可以利用氧化反应的反应热使淤浆保持在较高温度的情况下, 可以省略对应于区域 c 的加热装置 20。

反应器 1 的底部有淤浆导入口 2, 顶部有气体排出口 6, 在中央偏上的部位有用于经集管 (header) 导入高压空气的空气注入口 3。在反应器 1 的气体排出口 6 的下部, 设有用于分离淤浆泡沫或液滴的气液分离器 4。

将反应器内部的水介质液面控制在一定范围的液面调节机构, 可以配备有用于检测气体与水介质的压力差的液面检测器、用于排出水介质的阀门、根据由液面检测器发出的信号控制该阀门的控制器。水介质的液面与气液分离器 4 不接触, 并且最好是调节到在水介质排出口 5 之上的范围。另外, 也可以在比这窄的范围内调节。液面调节机构还可以有导管 19 或压电元件。

图 4 中, 在气液分离器 4 的上部空间与淤浆液面的下部之间设有导管 19, 该导管上设置了用于确定气液界面或淤浆液面的液面检测器 8。液面检测器 8 根据气体与淤浆的压差测定淤浆液面, 碳淤浆 12 的排出量应

使该淤浆液面为一定或在一定范围内。另外，在气液分离器4的上部空间和淤浆液面的下部分别设置了将压力信号转变成电信号的压电元件，将该电信号输入到液面检测器中，可以测出压差。

如图4所示，将淤浆液面设定在反应器1的弯曲部位附近，这样可以增大淤浆液面的面积。从而可以容易进行气体分离，减少残留在淤浆中的气体。

将反应器内部的压力调节在一定范围的压力调节机构，可以配备有用于测定气相压力的压力检测器、用于排出气体的阀门、根据压力检测器发出的信号控制该阀门的控制器。压力调节机构例如将压力调节到水介质保持液相的压力以上、反应器可以安全运行的压力以下。压力检测器还可以配备有压电元件。

图4中，在气液界面的液相一侧即弯曲部位的突出一端附近，设有淤浆排出口5。在从淤浆排出口5延伸出来的配管上设有开关阀7，根据液面检测器8的测定值，由控制器9调节开关阀7，控制淤浆排出量，使淤浆液面恒定或在一定范围内。此时，最好不是调节开关阀7的开度而是调节开关阀7的开关频度。这是因为，淤浆高速通过开关阀7时会造成开关阀磨损，此外，还为了防止开关阀7的开度过小而造成淤浆堵塞。

在气液分离器4的上面一侧设有排气出口。该排气出口的旁边设置了压力检测器8a，由控制器9a调节阀门7a，调节由排气出口排出的气体13的量，调节反应器1内部的压力，使压力检测器8a的压力为一定或在一定范围内。这是因为，在氧化剂存在下进行水热反应会产生二氧化碳等气体。此外还因为，在用空气作为氧化剂的情况下，氮气也随着氧气一起被导入的缘故。

经过预先调整的淤浆10，借助于用来赋予淤浆压力的泵（图中未示出），从淤浆导入口2被导入反应器1中，在反应器1内按照区域a、区域b和区域c的顺序上升。反应器1被加热装置20加热，在区域a中，淤浆的温度从下部向上部逐渐升高。另外，在区域b中，淤浆的温度大致是一定的。在区域a和b中，基本上不存在氧气等氧化剂，在区域b中进行水热反应，伴随该反应还进行脱卤化、还原反应等。另外，在区域a中靠近区域b的部位有时也进行一部分水热反应。随着水热反应的进行，淤

浆中所含的有机物发生分解，产生气泡 2 2。

从空气注入口 3 导入高压空气，反应器 1 被保持在高压下，因此区域 c 中存在溶解于淤浆中的氧气。上升到区域 c 中的淤浆，在存在上述氧气等氧化剂的条件下进行水热氧化反应。

随后，淤浆从气液界面下的淤浆排出口 5 被排出。另一方面，从淤浆表面游离出的气体，在气液分离器 4 中与它所携带的淤浆泡沫或液滴分离，形成排气 1 3，从排气出口 6 经过调节阀 7 a 排出。

另一个实施方案是，反应器的形状为 U 形，一侧的顶部有淤浆导入口，另一侧的顶部有淤浆排出口。在这一实施方案中，淤浆从一侧的顶部的淤浆导入口导入反应器，从该顶部下降到底部，然后从底部上升到另一侧的顶部，从淤浆排出口排出。在这种情况下，为了不使用高压泵而利用淤浆的自重获得高压，反应器的高度应在 1 0 0 0 m 以上，最好是 1 5 0 0 m 以上。氧化剂可以从底部导入。

无论是哪一个实施方案，淤浆流动方向都应与反应器的形状一致，以使反应终端侧处在反应器的最上部。

下面按照图 1 的工艺流程来说明本发明。

图 1 中，对于以粗大固形物为主的废弃物的场合，将废弃物细破碎后，尽可能地除去玻璃、瓦砾、金属等无机物质，形成含有水、具有流动性的淤浆状态。另一方面，对于污泥、废液等本来就很细、不需要破碎的固形物或基本上不含固形物的废弃物的场合，根据需要使之通过筛网，以避免粗大固形物混入，形成淤浆。然后根据要求，为了赋予流动性而进行稀释，调整淤浆的浓度。但是，淤浆不宜稀释过度，因为淤浆浓度越高，必须用水热反应处理的淤浆量越少，这是人们所希望的。

在这里，也可以按照特愿平 8 - 1 3 2 5 6 8 中所述，用甲烷资化菌 (methanotroph) 处理原料淤浆，预先减少原料淤浆中含有的甲烷。

将原料淤浆供给暴露于高温、高压下的水热反应处理。在水热反应中，温度通常是 2 0 0 - 3 5 0 ℃，压力根据温度设定为该温度下的水蒸气压以上的压力。

反应时间取决于温度，温度越高时间越短。一般地，反应时间为 1 0

分钟至1 - 2小时。典型的情况下，反应时间为淤浆滞留在反应器中的时间，可以根据反应器的体积和淤浆导入速度计算。

从原料淤浆中的化合物脱除卤原子和氧的反应，从250℃开始变得显著起来。在该水热反应中，形成化学键的氧等发生反应，生成二氧化碳。另外，形成化学键的氯和溴等卤原子也脱离开，转移到水侧。此外还生成一些还原性气体。

图1中，在基本上没有氧化剂存在的状态下进行水热反应，然后添加规定量的氧化剂，再次进行水热反应。图4表示用于该反应的反应装置。与不添加氧化剂的水热反应相比，在氧化剂存在下的水热反应的温度应高一些，例如在300 - 374℃下反应。

另外，在由碳淤浆获得燃料的场合，如果氧化剂添加过量，收率就会降低，因而不可取。此外，水热反应后从淤浆中分离出的气体中有时会产生氨、硫化氢等恶臭气体。在这种情况下必须采取相应的措施，例如将恶臭气体燃烧掉或者用活性炭吸附等去除恶臭。

进行上述水热氧化反应后，对于碳淤浆12进行减压、冷却、脱气。减压、冷却和脱气可以采用闪蒸操作来完成。这里所说的闪蒸操作，是指将淤浆放出到体积更大的容器中，使之急速减压。在该操作后的瞬间，淤浆温度保持一定。另一方面，由于沸点依赖于压力，淤浆温度比减压后的沸点要高。因此，淤浆中的水蒸发，夺去蒸发热，使淤浆冷却。另外，伴随水的蒸发，溶解在淤浆中的气体也被释放出来。闪蒸操作通常是在具有多段球管和罐的装置中分几个阶段进行。所得到的含有水蒸气的气体热量可用于其它用途。

然后，将该碳淤浆脱水，水洗脱水的固形物（由固形分和固化的油分构成），从该固形物中除去含有卤原子的水溶性盐，得到固形物。脱水、冷却后得到的冷凝水也可以用来作为该洗净水。在处理城市垃圾的场合，固形物一般具有3000 - 5000 kcal/kg以上的发热量。本发明所得到的固形物之所以具有高的发热量，据认为是由于水分较少且脱除氧原子和卤原子的缘故。

分离固形分和油分后的排放水的COD，相对于不添加空气进行水热反应的场合，根据废弃物的种类而有所不同，一般是降低到10 - 30%

左右，因此可以采用生物处理等进行处理。

图2中，基本上不存在氧化剂，在 200°C 以上、 374°C 以下的温度和水蒸气压以上的压力下进行水热反应，然后分离含有固形分和油分的碳淤浆。结果，产生COD较高的排水。然后，用图5的装置，在氧化剂存在下对该排水进行水热反应处理。除去了固形物的排水比淤浆的粘度低。然后再次对该排水进行水热反应，因而该处理水的粘度更低，使反应器上部的气液分离容易进行。

在图2的实施方案中，不必考虑处理水的燃料化，因此可以添加足够量的氧化剂，水热反应和闪蒸操作后的排水的COD可以降低到允许排放的水平。另外，从反应器上部排出的气体，可以是二氧化碳、水蒸气、未反应的氧气等的混合物，可以防止产生氨、硫化氢等恶臭气体。也就是说，排出气体可以直接排放到大气中。

图5中示出用于在基本上没有氧化剂的情况下进行水热反应处理、然后将分离了固形分、油分的溶液在有氧化剂存在下再次进行水热反应处理的装置的简略结构图。另外，前一部的水热反应处理，例如可以在图4所示的装置中，不添加氧化剂的情况下进行。

图5中，反应器14为圆筒形状，与图1的反应器1不同，其上部没有形成弯曲部。这是因为，被处理的溶液粘度较低，气液分离比较容易的缘故。

在图5中，反应器14的外周设有加热装置20。在另一个容器中进行水热反应处理、在被除去固形物的溶液17中添加氧化剂，该溶液17是从反应器14底部的导入口15导入的。被导入的溶液17在反应器14中上升，从设在该反应器上部的废液18的排出口16排出。溶液17在反应器14中上升的过程中被氧化。

反应器14的顶部设有用于排出排气13的气体排出口6，气体排出口6的下部设有用于分离淤浆泡沫或液滴的气液分离器4。

在气液分离器4的上部空间与溶液液面的下部之间设有导管19，该导管上设有用于确定气液界面或溶液液面的液面检测器8。液面检测器8通过气体与溶液的压差测定溶液液面，废液18的排出量控制在使溶液液面为一定或在一定的范围内。

由排出口 6 延伸出的配管上设有调节阀 7 a，根据压力检测器 8 a 的测定值，由控制器 9 a 调节阀门 7 a 的开度，控制排出气体的排放量，使反应器 1 4 内的压力为一定或在一定范围内。

从用于排出废液 1 8 的排出口 1 6 延伸出的配管上设有调节阀 7，根据液面检测器 8 的测定值，由控制器 9 调节阀门 7 的开度，控制废液排出量，使溶液液面保持恒定或在一定范围内。在本实施方案中，经过水热反应粘度已经降低的溶液被导入反应器 1 4 中，因此与淤浆不同，不容易造成调节阀的磨损和堵塞，可以使用陶瓷阀等调节阀。

另外，氧化剂的添加时间不一定必须在升压后，氧化剂只要是过氧化氢水溶液等溶液状态的在低温下反应速度慢的氧化剂即可，也可以在添加氧化剂后升压。但是，在添加到溶液中后立即分解、产生氧气的情况下，在气体的体积减小的升压后添加，可以减少气体的发生。另外，在氧化剂是氧、空气等气体的情况下，升压至高压后添加可以溶入溶液中，因而是优先选择的方案。

发明的效果

根据本发明，可以降低含有有机物的水介质的化学需氧量 C O D。例如，可以将从碳淤浆中除去固形物的排放水的化学需氧量 (C O D) 降低到能进行生物处理的程度。

附图的简要说明

图 1 是表示本发明的水热反应处理方法的一个例子的工艺流程图。

图 2 是表示本发明的水热反应处理方法的另一个例子的工艺流程图。

图 3 是以往的水热反应处理方法的工艺流程图。

图 4 是本发明中使用的连续进行水热反应的反应器的简略结构图。

图 5 是本发明中使用的将废液水热氧化反应的反应器的简略结构图。

图 6 是水的状态图。

符号说明

1 … 反应器、2 … 淤浆导入口、3 … 空气注入口、4 … 气液分离器、5 … 淤浆排出口、6 … 排气排出口、7 … 开关阀、7 a … 调节阀、8 … 液面检测器、8 a … 压力检测器、9 … 控制器、9 a … 控制器、1 0 … 高压淤浆、1 1 … 高压空气、1 2 … 反应淤浆、1 3 … 排气、1 4 … 反应器、

1 5 …溶液导入口、1 6 …溶液排出口、1 7 …溶液、1 8 …废液、1 9 …
导管、2 0 …加热装置、2 2 …气泡。

图 1

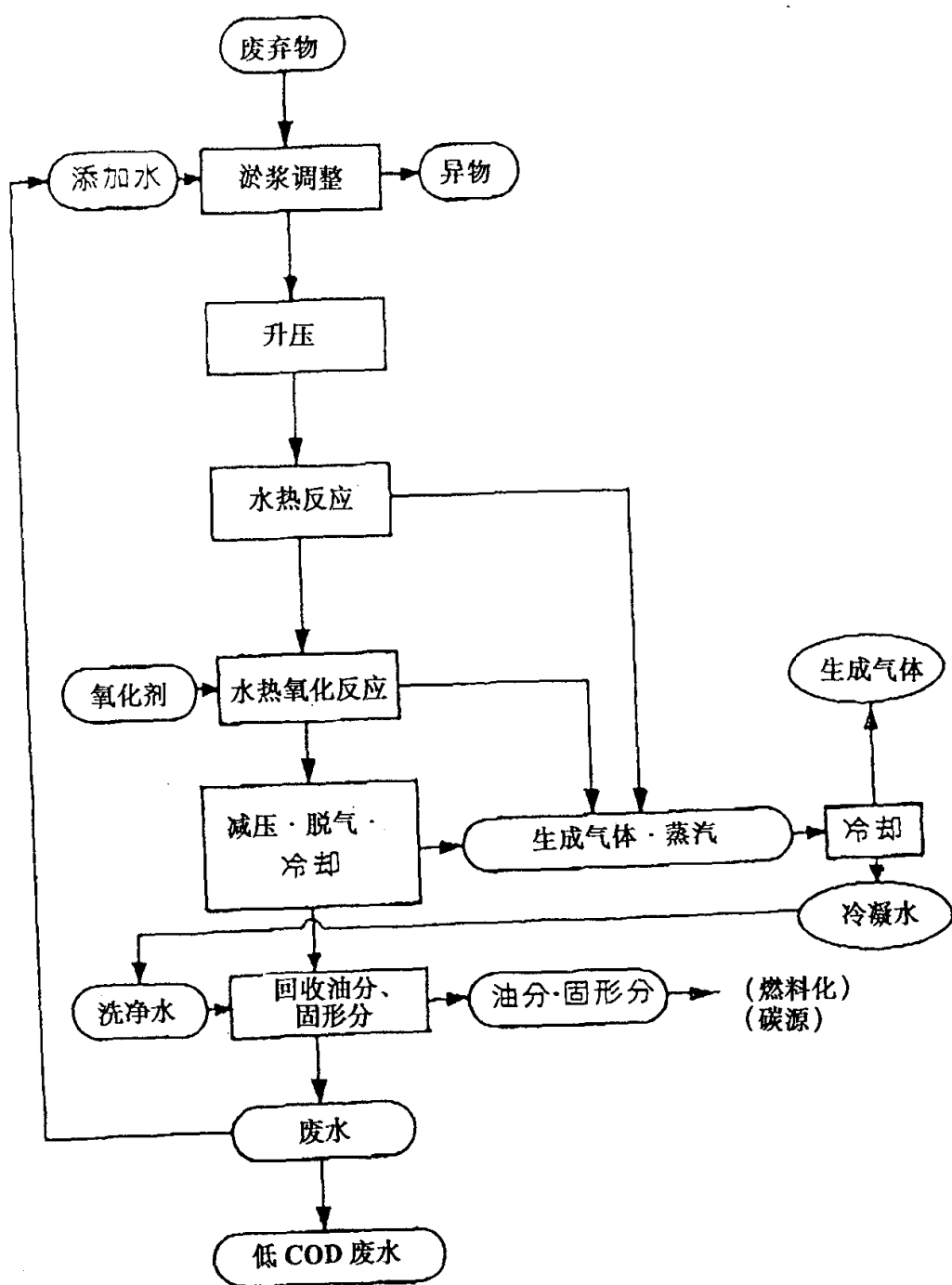


图 2

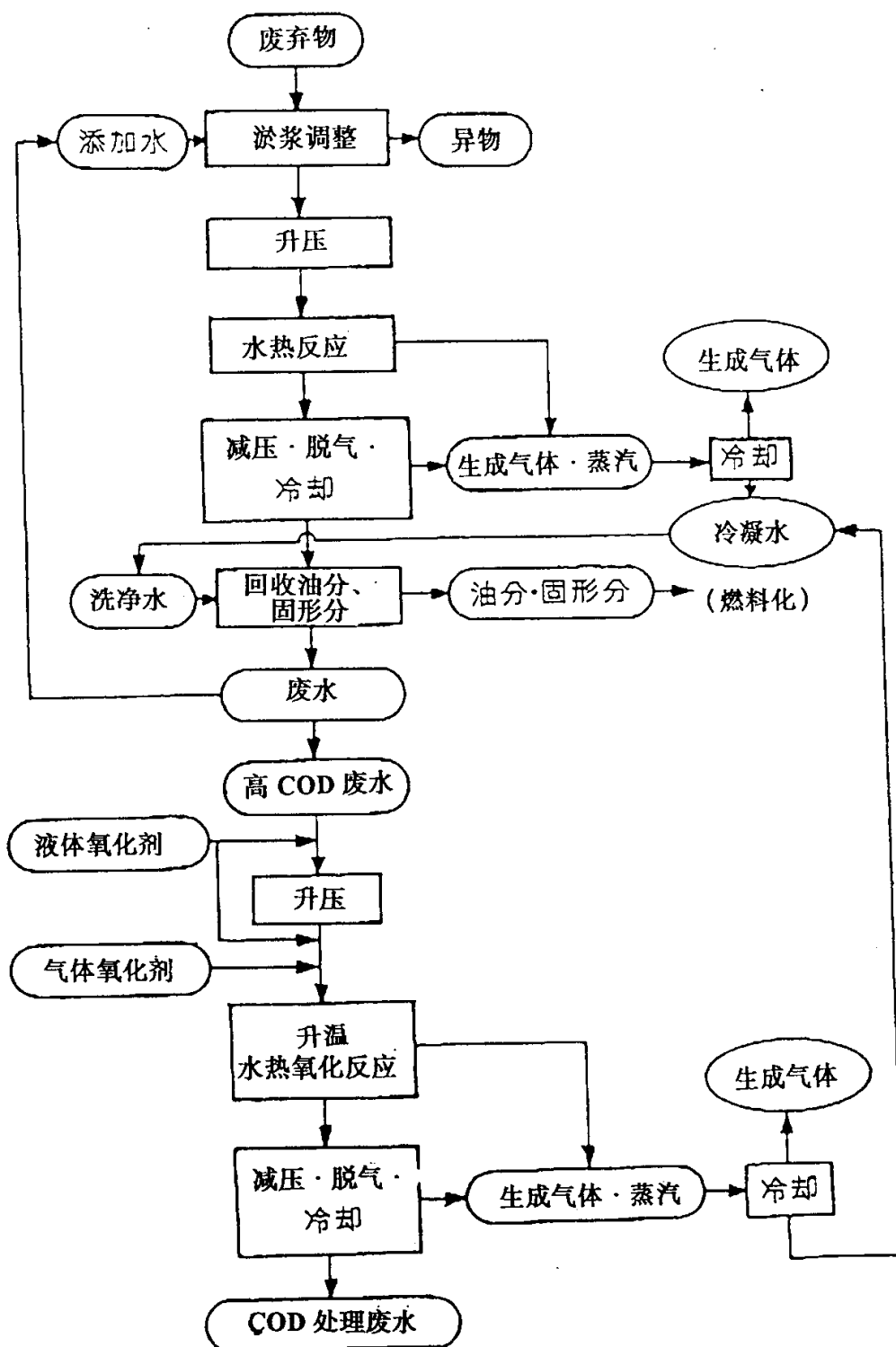


图 3

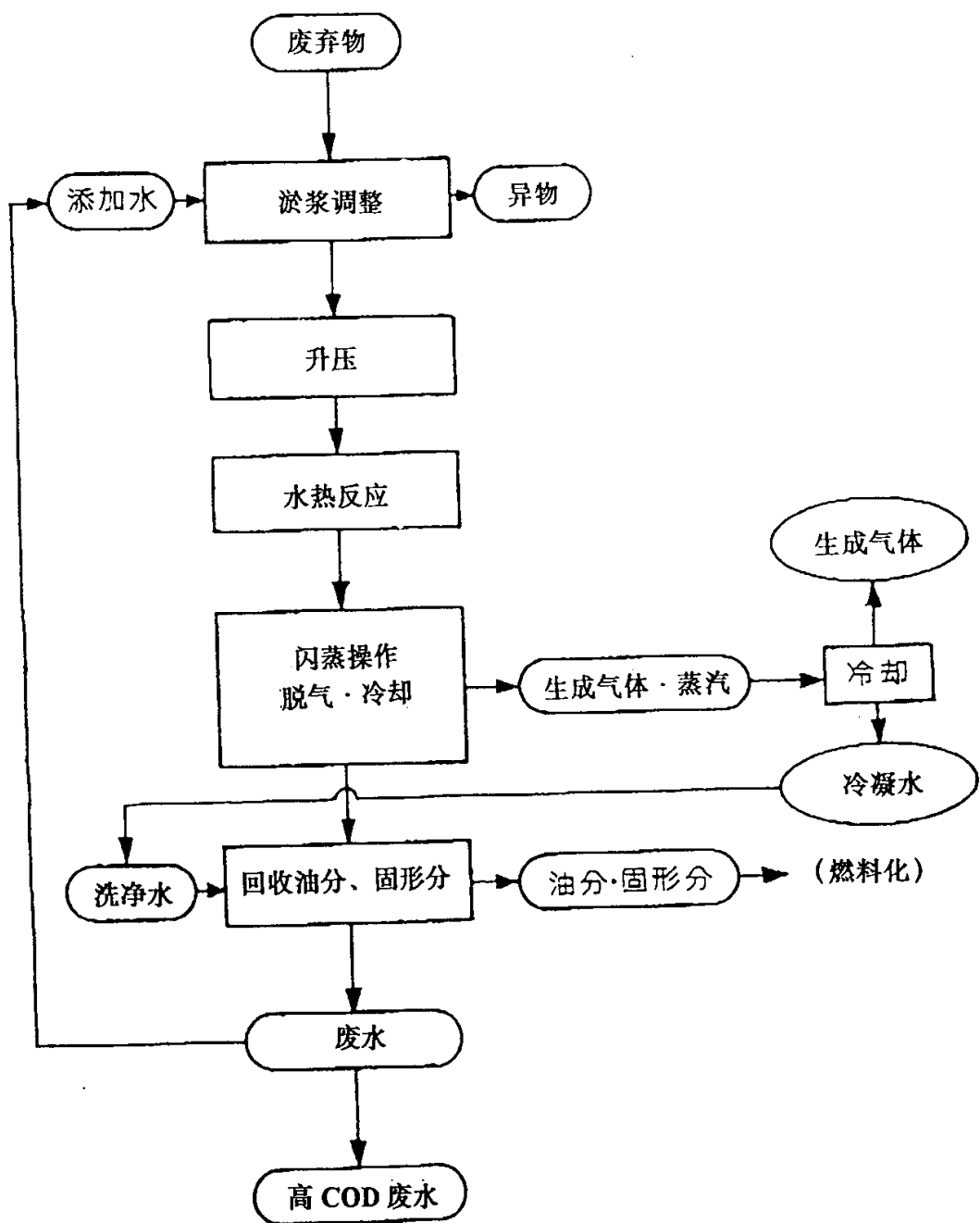


图 4

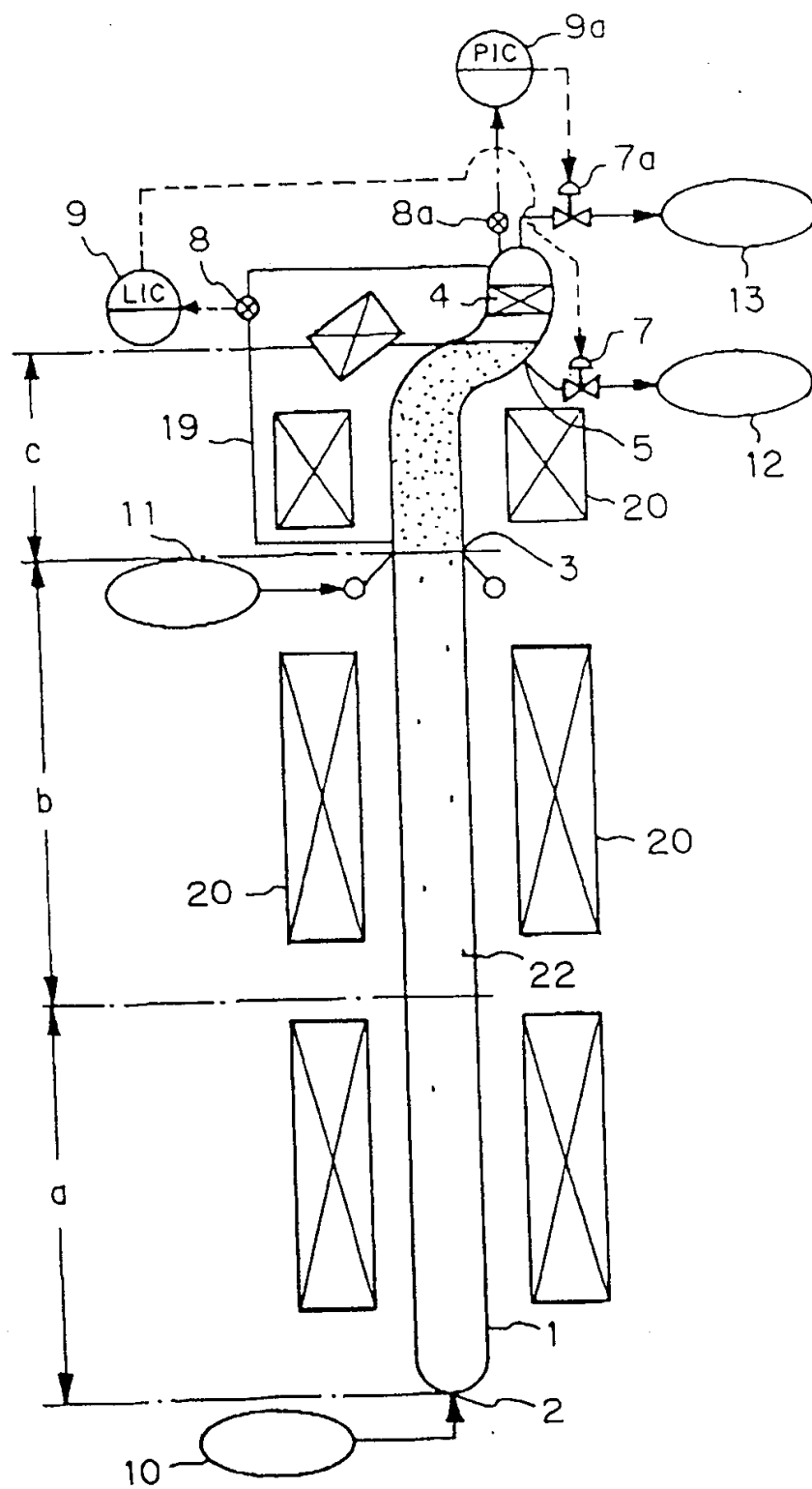


图 5

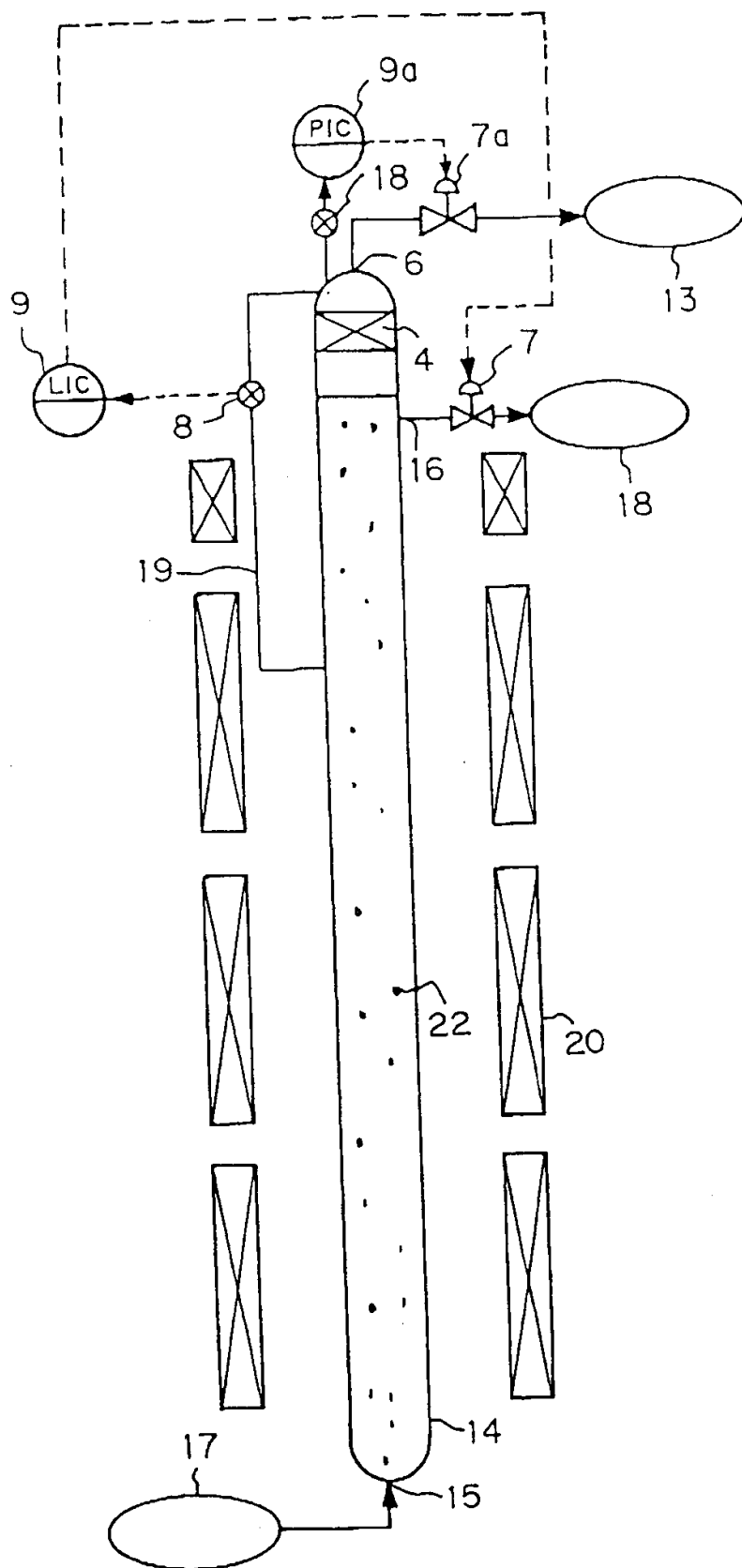


图 6

