

赵文军◇著

CANCHU
LAJI
ZIYUANHUA
JISHU
YANJIU

餐厨垃圾

资源化技术研究

**CANCHU
LAJI
ZIYUANHUA
JISHU
YANJIU**

餐厨垃圾

资源化技术研究

图书在版编目(CIP)数据

餐厨垃圾资源化技术研究 / 赵文军著. -- 哈尔滨 :
黑龙江大学出版社, 2011. 6

ISBN 978 - 7 - 81129 - 401 - 9

I. ①餐… II. ①赵… III. ①生活废物 - 废物综合利用 IV. ①X799.305

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 057254 号

书 名	餐厨垃圾资源化技术研究
著作责任者	赵文军 著
出 版 人	李小娟
责 任 编 辑	赵丽华
出 版 发 行	黑龙江大学出版社(哈尔滨市学府路 74 号 150080)
网 址	http://www.hljupress.com
电 子 信 箱	hljupress@163.com
电 话	(0451)86608666
经 销	新华书店
印 刷	哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本	880 × 1230 1/32
印 张	4.875
字 数	107 千
版 次	2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978 - 7 - 81129 - 401 - 9
定 价	18.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

随着科学与社会的发展,环境和资源问题越来越受到人们的重视,成为全球性问题。一方面,近年来随着各大城市的不断发展,城市生活垃圾产生量也随之增长。城市生活垃圾中有两类垃圾的排放量较大且难以处理和回收,一类是餐厨垃圾,另一类是质量较小、体积庞大的塑料制品。另一方面,对以石油为原料的合成高分子材料巨大的生产量和消费量也产生了两个重大课题,废弃的高分子材料使用后很难回收利用,导致了环境污染,并且有限的石油资源被大量消耗带来了严重的资源短缺。

可降解材料的出现,尤其是降解材料的原材料的可再生性为解决这一问题提供了有效的手段。在各种生物降解材料中,聚乳酸(Poly Lactic Acid, PLA)由于具有无毒、无刺激性、生物相容性好、降解产物可参与人体的新陈代谢等诸多突出的优点而成为近年来国内外可生物降解高分子材料研究开发的热点,被誉为最具发展潜力的品种之一。

餐厨垃圾是指家庭、学校、机关公共食堂以及餐饮行业的食物废料和食物残余,主要以淀粉类、食物纤维类、动物脂肪类物质为主,是城市生活垃圾的主要组成部分。与其他垃圾相比,其含水量、有机物含量、油脂含量及盐分含量较高,营养元素丰

富。本研究利用餐厨垃圾含有丰富营养物质的特点,以餐厨垃圾的乳酸发酵液为研究对象,合成聚乳酸。研究的意义在于实现餐厨垃圾的减量化、资源化、无害化,解决塑料对环境的“白色污染”问题,解决石油资源短缺问题,为聚乳酸生产提供廉价的原料。

本书是在作者的博士论文基础上形成的。所涉及研究内容得到国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA06Z34)和国家自然科学基金项目(50978028)的支持,试验研究过程中得到了哈尔滨工业大学市政环境工程学院多位老师、孙晓红博士及赵文超、滕云两位硕士的大力支持,在此一并表示衷心感谢。

本书由北京科技大学汪群慧教授主审。

由于作者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

赵文军
2011年3月

目 录

1	绪 论	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的与意义	2
1.3	国内外研究现状分析	4
1.4	聚乳酸合成工艺路线的改进	30
1.5	主要研究内容及技术路线	32
2	试验材料和方法	34
2.1	试验药品和仪器设备	34
2.2	试验方法	36
2.3	主要检测项目及方法	43
3	磁性固体酸催化剂的制备及其催化性能研究	48
3.1	磁性固体酸催化剂的制备	49
3.2	磁性固体酸催化剂的表征	55
3.3	不同催化体系性能分析	62
3.4	本章小结	74

4	FeCl₃ 改性离子交换树脂催化剂的制备及其反应动力学	75
4.1	FeCl ₃ 改性离子交换树脂催化剂制备条件的确定	76
4.2	改性离子交换树脂催化剂的结构分析	80
4.3	乳酸铵催化 - 酯化反应条件的确定	84
4.4	改性离子交换树脂催化剂的应用及回用	89
4.5	改性离子交换树脂催化合成乳酸酯动力学研究	91
4.6	本章小结	99
5	乳酸酯熔融聚合—固相缩聚制备聚乳酸	101
5.1	乳酸酯熔融聚合合成乳酸低聚物的可行性	102
5.2	乳酸低聚物固相缩聚合成聚乳酸	109
5.3	酯化剂的回收与利用	115
5.4	聚乳酸的结构表征	116
5.5	本章小结	119
6	聚乳酸降解性能研究	120
6.1	聚乳酸在磷酸盐缓冲溶液中的降解性能	120
6.2	聚乳酸的生物降解性能	123
6.3	聚乳酸的热降解性能	124
6.4	本章小结	127
	参考文献	128

1 绪 论

1.1 研究背景

随着科学与社会的发展,环境和资源问题越来越受到人们的重视,成为全球性问题。一方面,近年来随着各大城市的不断发展,城市生活垃圾产生量也随之增长。资料显示,至 2003 年,全国年垃圾清运总量已超过 1.5×10^8 t,并按 8.8% 的幅度增长。历年全国无序堆放的垃圾总量多达 6×10^9 t,占用土地 5×10^8 m²,严重污染了大气和地下水资源,更有由其引发的气体爆炸事故发生。2005 年,我国生活垃圾无害化处理率约 35%,还有近一半的城市生活垃圾没有经过有效处理。

城市生活垃圾中有两类垃圾的排放量较大且难以处理和回收。一类是从城市家庭、公共食堂、餐饮业等排出的大量餐厨垃圾,其水分含量约为 80%,容易发酵、变质、腐烂,会产生毒素和恶臭气体,污染大气和水体;另一类是质量较小、体积庞大的塑料制品,它们被填埋后不会腐烂,含氯塑料焚烧时会产生较高的热量损伤焚烧炉,还会释放有害气体而难以处理,因而造成了“白色污染”。

另一方面,对以石油为原料的合成高分子材料巨大的生产量和消费量也产生了两个重大课题,废弃的高分子材料使用后很难回收利用,导致了环境污染,并且有限的石油资源被大量消耗带来了严重的资源短缺问题。

可降解材料的出现,尤其是降解材料的原材料的可再生性为解决这一问题提供了有效的手段。在各种生物降解材料中,聚乳酸(Poly Lactic Acid, PLA)由于具有无毒、无刺激性、生物相容性好、降解产物可参与人体的新陈代谢等诸多突出的优点而成为近20年来国内外可生物降解高分子材料研究开发的热点,被誉为最具发展潜力的品种之一。但通常聚乳酸是以玉米淀粉等为原料,以微生物发酵产物乳酸为单体化学合成的,高昂的价格导致其目前仅限用做生物医学材料,不能作为大品种通用塑料广泛应用于其他领域。

本书研究内容主要包括:利用餐厨垃圾含有丰富营养物质的特点,分别用自制的磁性固体酸和 FeCl_3 改性离子交换树脂催化剂,催化发酵液中乳酸铵的酯化反应生成乳酸酯;并以此为原料直接进行熔融/固相缩聚,合成可生物降解性塑料——聚乳酸。

1.2 研究目的与意义

1.2.1 研究目的

本课题的研究目的是简化餐厨垃圾制备聚乳酸的途径,探索用餐厨垃圾合成聚乳酸的新的技术路线,即通过制备固体酸

催化剂,从厨房垃圾的乳酸发酵液中高效提取乳酸酯,并以此为原料通过熔融/固相聚合直接合成聚乳酸,为聚乳酸生产提供廉价的原料。

1.2.2 研究意义

本课题研究的意义在于以下四个方面。

1.2.2.1 实现餐厨垃圾的减量化、资源化、无害化

在城市垃圾中,餐厨垃圾约占 40% 以上,因为其单位热量小,而不能用于焚烧发电;垃圾渗滤液可通过地表径流和渗透作用污染地表水及地下水,因此对其填埋场地要求很高,所以它们是一种难以处理的城市垃圾。为了达到既减少环境负担,又充分利用资源的目的,我们可以利用餐厨垃圾丰富的营养成分进行乳酸^[1]发酵(发酵残渣可作为饲料和肥料),将发酵液中的乳酸用酯化方法提纯制得乳酸酯,通过熔融聚合—固相缩聚的方法由乳酸酯直接制备聚乳酸,实现餐厨垃圾的减量化、资源化、无害化。

1.2.2.2 解决塑料的白色污染问题

随着塑料工业的发展,使用后的塑料废弃量与日俱增,大量塑料废弃物难于处理。塑料废弃物一般不能直接被生物降解,且密度小,体积庞大,用填埋的传统处理方法会长期占据大量空间;将垃圾焚烧回收能量曾一度被看做是处理废塑料的理想方法,但焚烧时产生的大量黑烟和毒性物质二噁英,会对生态环境造成严重的二次污染和破坏。但以乳酸等为原料合成的聚乳酸类塑料制品具有良好的降解性能,被废弃后能迅速降解,最终降解产物为 CO_2 和 H_2O 。所以,聚乳酸的开发应用能够减少废弃

高分子材料对环境的“白色”污染^[2]。

1.2.2.3 解决石油资源短缺问题

目前,塑料制品是以石油资源作为原料的,而地球上的石油资源是有限的,据报道,以现有的消耗速度,全球的石油储量只够开采 41 年^[3]。聚乳酸塑料制品可缓解严重的石油资源短缺问题,尤其是以餐厨垃圾为原料的聚乳酸塑料制品的原材料的可再生性为解决这一问题提供了有效的手段。

1.2.2.4 为聚乳酸生产提供廉价的原料

聚乳酸是一种重要的生物降解材料,具有良好的生物相容性、生物降解性和生物可吸收性^[4],在自然界中能分解成 CO_2 和 H_2O 等,具有诸多突出的优点。但通常聚乳酸是以玉米淀粉等为原料,高昂的价格导致其目前仅限用做生物医学材料,不能作为大品种通用塑料广泛用于其他领域。以餐厨垃圾为原料可降低聚乳酸的生产成本,为聚乳酸生产提供廉价的原料。

1.3 国内外研究现状分析

当今时代,“可持续发展”作为指导世界经济、社会发展的一项总体战略,已逐渐成为制定决策、科技导向的关键因素,许多国家将建设可持续发展的资源循环型社会作为国策之一。而随着环境污染、资源枯竭、生态破坏等诸多全球性环境问题日益受到重视,被认为是实现可持续发展的重要途径的“绿色化学与技术”越来越受到重视。而如何最大化地利用可再生的原料、使用高选择性的催化剂、在合成方法中尽量不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害的物质更成为当前研究的热点。

1.3.1 餐厨垃圾的处理

餐厨垃圾是指家庭、学校、机关公共食堂以及餐饮行业的食物废料和食物残余,主要以淀粉类、食物纤维类、动物脂肪类物质为主,是城市生活垃圾的主要组成部分。与其他垃圾相比,其含水量、有机物含量、油脂含量及盐分含量较高,营养元素丰富,具有很大的回收利用价值^[5]。目前,餐厨垃圾的处理方式主要以资源化为导向,主要技术有:堆肥处理技术、沼气化处理技术、固态发酵生产饲料技术、热解技术、真空油炸技术、利用蚯蚓的处理技术、生产生物降解性塑料的新技术。

1.3.1.1 餐厨垃圾的堆肥处理技术

堆肥化(Composting)是在控制水分、通气等条件下,使有机废弃物在微生物(主要为细菌)作用下,进行矿物质化、腐殖化和无害化,使各种复杂的有机态的养分,转化为可溶性养分和腐殖质的过程。堆肥化后的产物称之为堆肥,所含营养物质比较丰富,且肥效长而稳定,同时有利于促进土壤固相颗粒结构的形成,是一种具有改良土壤结构,增大土壤容水性、减少无机氮流失、促进难溶磷转化为易溶磷、增加土壤缓冲能力和化学肥料的肥效等多种功效的廉价、优质的土壤改良有机肥料^[6]。

堆肥按需氧类型分好氧堆肥和厌氧堆肥。按所处状态分为发酵仓式堆肥和无发酵仓式堆肥两种。

好氧堆肥是在有氧条件下,好氧微生物通过自身的分解代谢和合成代谢过程,将一部分有机物分解氧化成简单的无机物,从中获得微生物新陈代谢所需要的能量,同时将一部分的有机物转化合成新的细胞物质,使微生物生长繁殖,产生更多的生物

体的过程。好氧堆肥堆体温度高,一般在 $50 \sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$,故亦称为高温堆肥,高温堆肥可以最大限度地杀灭病原菌,同时对有机质的降解速度快,目前我国在有机垃圾的堆肥处理上以好氧堆肥为主^[7]。目前国内外两类主要的好氧堆肥系统如下:

①无发酵装置系统。依据堆料供氧方式,分为条垛式和通气静态式。无发酵装置系统堆肥的特点是所需设备简单,成本投资相对较低,工艺简单,操作简便易行,处理容量大。但由于是敞开式堆肥,在冬季低温条件下,肥堆不易升温 and 保温;通常占地面积较大;堆肥时间比发酵仓式堆肥要长。

②发酵仓式堆肥系统。使物料在部分或全部封闭的容器内,控制通气和水分条件,使物料进行生物降解和转化。发酵仓系统可分为立式发酵塔和卧式或槽式发酵装置两种。发酵仓式堆肥系统的优点是:不受气候影响、能有效控制二次污染、发酵时间快、占地面积小等。其缺点是基建投资大,运行成本较高,批量生产量相对较小^[8]。

厌氧堆肥是一种在厌氧状态下利用微生物使垃圾中的有机物快速转化为甲烷和氨的厌氧消化技术。厌氧消化技术具有过程可控制、易操作、降解快、生产过程全封闭、产物可计量和再利用等优点。近几十年来,餐厨垃圾厌氧发酵处理技术有了长足的发展,环保工作者们开发研制了许多可行的厌氧处理工艺。1979年,美国建立了世界上第一个年处理能力为 $5\,000\text{ t}$ 的实验工厂,由于经济原因,运行4年后停止运转,它在4年中所取得的经验、数据为以后的研究提供了很好的参考。法国的 VAL-OGRA 工艺是20世纪80年代后期开发研制的,由于其具有较好的经济效益和环境效益,取得了较大的成功,在欧洲地区得到

了一定的工业运用。CarlBro 工艺由丹麦 CarlBro 公司研制,已在工业中进行运用。厌氧消化技术处理有机垃圾在我国近几年逐渐兴起,如李亚新等人在实验中采用小试规模的批量反应器和 CSTR 反应器,对生活垃圾酸性发酵的特点进行了研究,指出生活垃圾产酸发酵可以在较低的 pH 值(4.35 ~ 4.45)和较高的氧化还原电位下进行;郭亚丽等人曾进行常温厌氧消化技术处理城市生活有机垃圾的中试研究,研究结果表明此类厌氧消化池池温对气温的变化缓冲能力强,相对稳定性高;上海市农科院环境科学研究所开展了适用于餐厨垃圾的湿式厌氧发酵工艺,通过发酵器的设计,保证了发酵反应的顺利进行和发酵后腐熟质的质量,实验室试验表明产气率可达 $0.520 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{VS}^{-1[9]}$ 。

随着经济的发展和居民生活水平的提高,垃圾中的不可降解物越来越多,堆肥难度越来越大,堆肥质量越来越差,堆肥的销路越来越差。另一方面,随着高效化肥的供应量增加,农民不愿再花钱购买肥效低的垃圾堆肥。就我国已建成的垃圾堆肥厂的实际运行状况来看,垃圾堆肥处理技术发展堪忧。目前只有北京、广西、上海、四川等地几座城市的垃圾堆肥厂在运行。一些堆肥处理厂由于运行成本过高、堆肥质量低、产品销路不畅而处于半停产或瘫痪状态。

1.3.1.2 餐厨垃圾的沼气化处理技术

亦称有机物垃圾厌氧消化作用,指在人为控制温度、湿度、酸碱度的厌氧环境中,利用自然界固有的厌氧微生物(特别是产甲烷菌),将垃圾中的有机物(碳水化合物、蛋白质、脂肪)作为它的营养源,经过产甲烷菌的新陈代谢生理功能,将垃圾中有机物转化为沼气和沼肥的整个生产工艺过程^[10-11]。在厌氧过

程中消耗了约 70% 的有机物, 剩余有机物可做高效有机肥或燃料(同煤、气混燃)。它不仅对餐厨垃圾起到稳定无害的作用, 更重要的是可以生产一种清洁的、原料可再生的、便于贮存和有效利用的能源^[12-13]。在欧洲, 越来越多的公司使用餐厨垃圾生产沼气, 丹麦 19 个, 德国 11 个, 瑞典 10 个, 并且多个项目正在建设中^[14-15]。上海市已经建设了两座生活垃圾厌氧消化处理厂。该工艺技术较成熟, 经济效益较显著, 但投资回收期约为 8 ~ 10 年^[16]。

1.3.1.3 餐厨垃圾固态发酵生产饲料技术

以餐厨垃圾为原料进行固态发酵生产菌体蛋白饲料, 可提饲料的氨基酸、蛋白质和维生素含量, 代替大豆、鱼粉等蛋白饲料。邬苏焕等利用固态发酵方法处理城市餐厨垃圾, 研究中采用多种酵母菌和霉菌混合发酵, 最终得到的饲料粗蛋白含量为 33.87%, 比原料增加了 6.85%。该方法投资少、见效快、能耗低、操作简便^[17]。陈金钟等采用多菌种混合发酵同时处理泔脚和秸秆, 将泔脚和秸秆粉按 3:1 混合, 在温度为 150 ℃、高压锅中高温、湿热、酸处理的条件下, 经初步双菌混合发酵试验所得的饲料产品质量为: 粗蛋白高于 25%, 粗纤维低于 18%, 水分低于 10%。该工艺能很好地同时处理泔脚和秸秆, 并大大地提高秸秆饲料的蛋白含量, 是一种很好的饲料制备方法^[18]。但该技术在经济上要有竞争性, 仍有许多问题有待解决。

1.3.1.4 餐厨垃圾的热解技术

热解法是利用垃圾中有机物的热不稳定性, 在无氧或缺氧条件下进行高温(500 ~ 1 000 ℃)加热蒸馏, 使有机物产生热裂解, 分解为气、液、固三类产物, 气态的有氢、甲烷、碳氢混合物、

一氧化碳等可燃气；液态的有含甲醇、丙酮、醋酸、乙醛等成分的燃料油；固态的主要为固体碳。该方法的主要优点是能够将废物中的有机物转化为便于贮存和运输的有用燃料，而且尾气排放量和残渣量较少，是一种低污染的处理与资源化技术。但餐厨垃圾由于热值偏低，在热解过程中需要吸收大量热量，要增加补充燃料，特别是热解前期干燥阶段需消耗较多的外部加热能源，会增加运行成本。另外，餐厨垃圾的含水率一般都超过60%，垃圾中所含水分在热解过程中总是先汽化，热解前期使垃圾干燥将外部加热能耗大大增加；同时，水蒸气与可燃的热解燃气共存，将严重降低热解燃气的热值和使用价值。此外，由于餐厨垃圾中有机物垃圾成分复杂，导致热解工艺参数处在一个很复杂的不确定因素中，使热解生产工艺不稳定而难以控制。

1.3.1.5 餐厨垃圾的真空油炸技术

餐厨垃圾和食用废油是较难处理的两种垃圾，利用食用废油真空油炸餐厨垃圾，可达到同时处理餐厨垃圾和食用废油的目的。真空油炸可迅速除去餐厨垃圾中的水分，大大降低被油炸物的氧化速度，既保证了垃圾的营养成分，又进行了一次真空消毒。油炸产品完全可作为一种理想的绿色饲料。

1.3.1.6 利用蚯蚓处理餐厨垃圾的技术

蚯蚓堆肥是近年来发展起来的一项生物处理技术。其机理是蚯蚓吞食大量有机物质，并将其与土壤混合，通过砂囊的机械研磨作用和肠道内的生物化学作用将有机物转化为自身或其他生物可以利用的营养物质^[19]。666 m² 土地每年可处理 100 t 有机垃圾，生产 2~4 t 蚯蚓和 37 t 高级蚯蚓粪。从蚓体中可提取蚓激酶和蛋白饲料添加剂，蚓粪可做高效生物有机肥^[20]。餐厨

垃圾有机物含量高,适合使用这种技术,如日本的比嘉照夫研制出将餐厨垃圾转化成无毒无臭蚯蚓饲料的技术,即将其发明的EM原露(EM为Effective Microorganisms的缩写)稀释后喷洒在餐厨垃圾表层,用塑料布盖严使之发酵腐熟,该技术投资少,简单易行。Eastman研究了蚯蚓堆肥对致病菌的抑制作用^[21],他将有机垃圾分两堆置于池内,每堆接种4种指示生物致病菌(粪大肠杆菌,沙门氏菌,肠道病毒,蛔虫卵)。蚯蚓添加比例为1:1.5(蚯蚓:有机垃圾),试验时间为1周,蚯蚓分7d添加完毕,将未添加蚯蚓的堆体作为对照。研究发现,在试验进行到72h时,蚯蚓堆肥中的粪大肠杆菌去除率达到99.99%,对照堆体为71.60%;蚯蚓堆肥中沙门氏菌去除率为99.99%,对照堆体为93.18%;蚯蚓堆肥中肠道病毒去除率为98.92%,对照堆体为53.85%;蚯蚓堆肥中蛔虫卵灭活率为47.54%,对照堆体为0。Tripathi等人利用蚯蚓处理餐厨垃圾与牛粪混合物,试验选用塑料容器作为蚯蚓床^[22]。

关于蚯蚓堆肥成品中的应用,Arancon等人利用经蚯蚓床处理后的餐厨垃圾及纸品垃圾堆肥分别进行大田试验,试验在温室条件下进行,选种植物为草莓,试验发现:与纸品垃圾堆肥相比,餐厨垃圾堆肥成品含有更高的C,N,Ca,Fe,K和S含量,同时与其他对照小区相比,施用蚯蚓堆肥的小区,草莓叶面积最高增加37%,生物量提高37%,开花数提高40%,匍匐茎数量增加36%,草莓产量提高35%^[23]。

1.3.1.7 餐厨垃圾生产生物降解性塑料的新技术

最近的研究表明,可通过发酵含丰富碳水化合物的有机废弃物生产乳酸^[24-25],进而合成聚乳酸这种可降解性塑料,这为