

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C05F 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813703.8

[43] 公开日 2001 年 2 月 21 日

[11] 公开号 CN 1284938A

[22] 申请日 1998.2.20 [21] 申请号 98813703.8

[86] 国际申请 PCT/DK98/00069 1998.2.20

[87] 国际公布 WO99/42423 英 1999.8.26

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.18

[71] 申请人 生物扫描有限公司

地址 丹麦欧登塞

[72] 发明人 B·诺达尔

[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

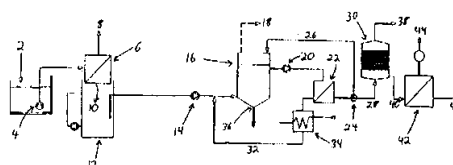
代理人 李 瑛

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 处理液体有机废料的方法和设备

[57] 摘要

处理液体形式的有机废料如来自家畜的液体粪肥的方法和设备,该方法包括:从所述液体过滤纤维和颗粒,使液体在沼气反应器中进行厌氧发酵,从沼气反应器中分离基本上无菌且不含颗粒的渗透物流例如用超滤,用氨汽提塔在高温、优选在低压下对渗透物流进行处理以除去基本上所有的氨和二氧化碳,形成氨馏分和养分盐馏分,分离养分盐馏分成为化肥提浓物馏分和水馏分,例如用反渗透。该方法的最终产物是清水、氨提浓物、含磷盐和钾盐的化肥提浓物,堆肥及高甲烷含量的高质量沼气。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种处理液体形式的有机废料的方法，该方法包括：使液体在沼气反应器中进行厌氧发酵，从沼气反应器分离基本上无菌且不含颗粒的渗透物流，用氨汽提塔对渗透物流进行处理以形成氨馏分和养分盐馏分，将养分盐馏分分离成化肥提浓物馏分和水馏分，其中用氨汽提塔处理渗透物流是在高温下进行。

2. 根据权利要求1的方法，其中，在沼气反应器中发酵之前，从液体中分离大小超过约1mm的纤维和颗粒。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中，从沼气反应器分离渗透物流是通过超滤进行，并且其中被超滤留住的细菌和悬浮的有机物质返至沼气反应器。

4. 根据权利要求3的方法，其中用管式超滤膜进行超滤。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法，其中通过反渗透将养分盐馏分分离成化肥提浓物和水馏分。

6. 根据权利要求5的方法，其中在反渗透步骤之前，将养分盐馏分的pH值降至低于约7.0。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法，其中氨汽提在至少约40℃的温度下进行，优选至少约50℃，更优选至少约60℃，例如至少约70℃。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法，其中，由燃烧沼气反应器产生的沼气，例如烟道气，提供氨汽提塔的加热。

9. 根据权利要求1-7中任一项的方法，其中氨汽提在低压下进行。

10. 根据权利要求9的方法，其中用约0.25-0.75巴的低压例如约0.5巴与约65-85℃的温度例如约70-80℃的组合进行氨汽提。

11. 根据权利要求1-10中任一项的方法，其中的有机废料是来自家畜生产的液体粪肥。

12. 根据权利要求11的方法，其中，沼气反应器中的有机负载不

多于约 5kg 挥发性固体/ m^3 /天。

13. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法，其中的有机废料是工业、农业、机关院校或家庭废水。

14. 用于处理液体形式的有机废料的设备，该设备包括：沼气反应器、从沼气反应器内的液体中分离基本上无菌且不含颗粒的渗透物流的装置、将渗透物流分离成氨馏分和养分盐馏分的氨汽提塔以及将养分盐馏分分离成化肥提浓物和水馏分的装置，其中的氨汽提塔包括用于加热渗透物流的加热装置。

15. 根据权利要求 14 的设备，该设备还包括在液体进入沼气反应器之前，用于从所述液体中分离大小超过约 1mm 的纤维及颗粒的过滤装置。

16. 根据权利要求 14 或 15 的设备，其中，用于从沼气反应器内的液体中分离基本上无菌且不含颗粒的渗透物流的装置，包括超滤单元，还包括使超滤单元留住的细菌和悬浮的有机物质返至沼气反应器的装置。

17. 根据权利要求 16 的设备，其中的超滤单元包括管式超滤膜。

18. 根据权利要求 14-17 中任一项的设备，其中，用于将养分盐馏分分离成化肥提浓物和水馏分的装置包括反渗透单元。

19. 根据权利要求 14-18 中任一项的设备，其中的氨汽提塔还包括用于提供低压的压缩装置，例如运转以提供低压和热的压缩蒸发器。

20. 根据权利要求 14-18 中任一项的设备，其中的加热装置采用燃烧沼气反应器产生的沼气例如烟道气所得到的过量热。

21. 根据权利要求 14-20 中任一项的设备，该设备还包括用于自动控制发酵过程的装置和用于自动调节进入沼气反应器的未处理液体废料的进料的装置。

22. 根据权利要求 21 的设备，其中所述用于自动控制发酵过程的装置包括用于自动测量挥发性脂肪酸的装置，其与将沼气反应器中的有机物质含量调至所需的定点值的装置相配合，该定点值以挥发性脂肪酸的测量值计。

23. 根据权利要求 14-22 中任一项的设备，该设备还包括用于测定反应器中的液体量的装置，该装置与用于将反应器中的液体量调至所需定点值的装置相配合。

24. 根据权利要求 23 的设备，其中，用于测定反应器中的液体量的装置包括位于反应器容器底部或底部附近的压力计，该压力计与超滤单元下游的阀相配合，该阀自动使渗透物返回到反应器，以必要地维持反应器中所需的液体水平。

25. 产生富甲烷的沼气的方法，该方法包括使液体形式的有机废料在沼气反应器中进行厌氧发酵，其中对来自沼气反应器的液体进行超滤以得到富二氧化碳的渗透物馏分和富甲烷馏分，所述富甲烷馏分返至沼气反应器以产生甲烷含量提高的沼气。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中用管式超滤膜进行超滤。

27. 根据权利要求 26 的方法，其中超滤膜的平均分子量截止值为约 10,000-30,000 道尔顿，优选约 15,000-25,000 道尔顿。

28. 权利要求 25-27 中任一种方法生产的沼气混合物，所述沼气混合物包含至少约 70 体积%的甲烷和至多约 30 体积%的二氧化碳。

29. 根据权利要求 28 的沼气混合物，该混合物包括约 70-90%的甲烷和约 10-30%的二氧化碳。

30. 根据权利要求 29 的沼气混合物，该混合物包括约 75-80%的甲烷和约 20-25%的二氧化碳。

发明详述

本发明的方法和设备适用于处理任何含水有机废料，包括民用、工业或农业废水，包括来自机关院所例如医院的污水，以及家畜产生的液体粪肥。正如上面所指出的，本发明尤其适用于处理由密集型家畜生产，例如密集型猪生产所产生的液体粪肥。在下面的描述中，为方便起见经常称为液体肥料。然而，对本领域的技术人员来讲，本发明的方法和设备同样应用于其它类型的液体有机废料这一点将是很清楚的。

在本发明的优选实施方案中，方法和设备包括以下部分：

1.液体废料的预处理

根据本发明的待处理的液体废料，例如液体肥料，通常不仅包含具有溶于其中的各种有机和无机组分的液体，而且包含悬浮于其中的一定量的纤维和/或粒状物质。优选在该工艺中，在对液体进行厌氧发酵和随后步骤之前，尽可能从液体中除去超过一定大小的该种纤维和粒状材料，因为这样的较大颗粒往往干扰超滤等，从而降低处理效率并增加成本。所以，通常过滤液体废料以除去较大纤维和颗粒，任选地在用浸渍机处理之后，由此除去粒径超过约1mm的材料。然后将包含已经过滤出的纤维和颗粒的过滤块压缩以除去过量液体，然后将该液体与过滤步骤的液体馏分（含有例如小于约1mm的颗粒）一起混合并在沼气反应器中进行厌氧发酵。

然而，优选将来自过滤预处理的液体不直接加到沼气反应器中，而是加到缓冲罐中。除了通过提供液体供应由此使待处理的液体可以根据需要传至沼气反应器以保持沼气反应器中适当的负载这一点是有利的之外，缓冲罐还起到使粒子例如砂粒（这些粒子在其后的处理过程中是不希望有的）沉积的作用，而悬浮的有机粒子与液体一起导至沼气反应器。

2.厌氧发酵

液体肥料或其它液体废料从缓冲罐导至沼气反应器，在那里进行厌氧发酵。虽然在沼气反应器中的停留时间将根据诸如下列因素而变化：废料的本性、有机物质含量、存在的细菌混合物以及液体的温度，但是已经发现，对来自猪的液体粪肥来讲，停留时间为约 1-7 天，例如约 3-6 天，例如约 3-4 天，通常是合适的。待处理的液体一般通过反应器下部的入口泵入反应器，出口通常位于稍低于液体表面处。反应容器的底部优选是圆锥形的，由此使任何沉积的粒子或淤渣必要时通过底部的出口除去。可以调节反应器中液体的水平，例如通过反应容器底部或底部附近的压力计，压力计功能上与阀相连接，所述阀例如放在超滤单元的下游，该超滤单元根据需要自动使渗透物返至反应容器，以保持反应器中液体的所需水平。

虽然搅拌反应器的内容物是可能的，但通常不需要这样做，因为在优选的实施方案中，反应器的设计将使得自动提供反应器内合适的液体流量，因此提供内容物的充分的混合。通常，当液体入口在罐底部，而液体出口在液体上表面附近时，其结果会发生这种情况。优选考虑 Stoke 定律来设计罐本身，以产生使较重粒子尤其是无机粒子例如粘土粒子沉积而较轻粒子尤其是有机物质粒子仍悬浮的流动。

反应容器内的温度可以根据需要而变化，但是通常适合嗜温细菌，例如在约 20-40℃ 的范围，例如约 30-40℃。在许多情况下，约 35-37℃ 的温度是最有利的。如果合适，根据存在的细菌的类型，使用更高或更低的发酵温度当然是可能的。对包括处理液体肥料在内的大多数目的而言，负责厌氧发酵的细菌仅仅是天然存在于所讨论的液体废料中的那些细菌。然而，也考虑通过向沼气反应器或液体中加入一种或多种所需的细菌培养基以增补固有细菌，这在某些情况下可能是有利的。

将沼气反应器设计成具有用于预期类型和数量的待处理液体废料的适当大小当然是重要的。除了这产生优化发酵这一事实以外，将反应器中的有机组分充分降解以避免超滤器中蛋白质或脂肪污垢也是重要的。当被处理的废料是来自家畜的液体粪肥时，沼气反应器中的有

机物负载因此优选低于每天每立方米约 10 kg 挥发性固体, 例如每天每立方米不多于约 8 kg 挥发性固体, 优选每天每立方米不多于约 5kg 挥发性固体。然而, 对其它类型的液体废料而言, 反应器中的负载(kg VS/m³/d, 根据 DS 207:1985 以在 550 点燃 1 小时的损失确定) 可以更大。例如, 据信, 当处理酒厂废料时, 大约不超过约 20 kg VS/m³/d 的负载将是适合的, 因为上述废料中的糖和醇含量加速了发酵过程。

发酵产生的沼气通过反应容器顶部或顶部附近的出口而从反应器除去。在进一步优选的实施方案中, 当沼气含有硫化氢时, 对该气体, 通常与空气混合之后, 进行脱硫以除去硫化氢。脱硫过程可以用已知方法进行, 例如用赭石矿过滤器、铁屑过滤器、氢氧化铁过滤器、树皮过滤器或 Sulphint® 洗涤方法。得到的沼气主要含有甲烷、一些二氧化碳和很少量的其它气体, 因此非常适用于产生热和/或动力的例如燃气发动机或发电机。下面结合超滤步骤的讨论更详细解释了这一点。

3. 超滤

如上所述, 从沼气反应器的液体中分离出基本上无菌且不含粒子的渗透物, 优选通过膜分离技术, 尤其是通过超滤。在优选的实施方案中, 超滤器留住的含有细菌和悬浮的有机物料的馏分返至沼气反应器, 例如被加入到从缓冲罐泵压至反应容器的未处理废液中。通过将此馏分导回至反应容器, 改善了有机组分的降解, 而且加速了发酵, 因为发酵过程中的活性细菌返回到反应器。正如上面所解释的, 从超滤单元排出的渗透物还可用于帮助调节反应容器中的液体水平。因此, 优选超滤单元的容量大于进入反应器的液体日流量及从超滤器排出以进一步处理的渗透物相应流量的严格必需的容量。因此, 通过以下二者的结合, 可以调节进入反应器的液体流量: 1) 从缓冲罐进入的高有机物质含量的液体, 它与从超滤单元返至反应器的一定量的液体混合, 以及 2) 来自超滤单元的渗透物。这使得反应器中的液体体积和液体中的有机物质含量得以“细调”, 以便于对任何给定的条件可以优化厌气发酵过程。

在尤其优选的实施方案中, 用管式超滤膜进行超滤。通常, 膜的

截止值 (cut - off) 为约 10, 000-30, 000 道尔顿, 优选约 15, 000-25, 000 道尔顿, 例如约 20, 000 道尔顿, 直径约 5-30mm, 例如约 5-25mm, 例如约 8-20mm, 例如约 10-15mm。这样的管式超滤膜体系的非限制性例子如下:

超滤器由若干相同大小的组件构成, 在给定体系中的组件数根据处理设备的大小确定。每个组件由内径 12.5mm、长 19 米的管构成。将管弯曲使其装进长度为 3 米的铝壳, 将膜管密封, 每端用防水的环氧密封剂密封。超滤器膜固定在管的内侧, 是非对称的聚砜交叉流动型, 平均分子量截止值为 20,000 道尔顿, 是指只有平均分子量小于约 20,000amu (原子质量单位) 的分子才能通过膜。超滤器留下的馏分在约 4-6 巴的压力下, 以约 1.5-2.0 m/s 的速度, 泵压通过过滤器管, 产生通过管的湍流。这种湍流具有交叉流动过滤的特征。过滤器组件通常安排在平行的流路上, 在处理 40m³/天的废料例如液体粪肥的情况下, 这意味着大约 60 个组件的通过过滤器的循环流量大约为 50-70m³/h。通过过滤器膜的渗透物收集在密封过滤器管的铝壳中, 并从这里导至中间渗透物罐, 从那里它或者可以泵压回至反应器以保持反应器中所需的液体水平, 或者泵压至氨汽提塔上游的储罐。

通过超滤单元的液体流量通常与使对应于整个反应器容量的体积在几小时内通过超滤单元的流量一致。例如, 对体积为 240m³ 的反应容器来讲, 大约 50-70 m³/h 的体积可能通过超滤单元。从这个体积中, 相对小的量作为基本上无菌且不含粒子的渗透物将从超滤单元排出, 而含有细菌和悬浮的有机粒子的剩余物将再循环至反应器。如果 40 m³/ 天的渗透物导至过程的下一阶段, 在这种情况下的停留时间平均为 6 天。

本发明的方法和设备的重要优点在于, 已经令人惊奇地发现, 这种方式产生的沼气与传统方法产生的沼气相比, 具有非同寻常的高甲烷含量和相应的低二氧化碳含量。因此, 虽然通常沼气的甲烷含量不超过约 65% (重量), 二氧化碳含量至少为约 35% (重量), 但是已经发现, 根据本发明产生的沼气通常的甲烷含量为约至少约 70% (重量),

气压下也可以除去氨和二氧化碳。在这种情况下，仅将渗透物加热至足以馏出氨和二氧化碳的温度。在进一步优选的实施方案中，通过为提供热和动力而燃烧沼气，例如烟道气产生的过量热可以提供用于这一方法的热。

因为氨和二氧化碳均从渗透物中有效地除去，所以它们往往形成以碳酸氢铵形式沉淀的盐。然而，它可以容易地从氨汽提塔中除去，例如通过与蜗杆泵结合的机械萃取方法。

因为从渗透物中除去氨和二氧化碳伴随着 pH 的升高，所以，从氨汽提塔排出的养分盐馏分的 pH 值通常为约 9-10。在随后的反渗透步骤中，为防止尤其是磷酸盐在膜上的沉积，希望 pH 更低，因此在反渗透步骤之前，应将养分盐馏分的 pH 降至低于约 7.0。通常，将 pH 调至约 6.5。可以使用任何合适的酸，特别是无机酸，例如磷酸、硝酸、盐酸或硫酸。优选的酸是磷酸。

5. 反渗透

通过氨汽提塔以后，渗透物由养分盐馏分组成，其中，已经除去基本上所有的氨和二氧化碳，养分盐馏分的 pH 已调至如上所述的适当水平。然后，用膜分离技术尤其是反渗透单元对该养分盐馏分进行进一步提纯，这完成了处理过程中的最后步骤，即将养分盐分离以产生化肥提浓物馏分和水馏分。在该步骤中除去的养分盐尤其是磷盐和钾盐，反渗透步骤之后剩下的水是纯净的、可饮用的水，符合世界卫生组织对饮用水的要求。

例如，用以锥形构造排列的传统的螺旋形反渗透膜单元进行反渗透步骤。膜是例如通常用于脱盐的聚酰胺微咸水类型。

反渗透可以作为连续工艺或间歇工艺进行。然而，在优选的实施方案中，反渗透作为进料间歇工艺进行。这可以，例如用浓缩罐进行，例如体积为约 2m^3 的浓缩罐。在循环开始，浓缩罐装满泵至反渗透膜的渗透物。从反渗透单元除去清水，而反渗透膜留住的渗透物返回到浓缩罐进一步加工。经过一段时间例如约 12-14 小时以后，罐中浓缩的渗透物的体积已经降至例如原始渗透物体积的大约 20%。此时，从

致，虽然通常用较大孔径的超滤膜，例如平均分子截止点高达约 100,000 道尔顿，例如约 20,000~约 100,000 道尔顿，取决于处理的废料的本性。来自浓缩罐的液体的超滤通常使得渗透物的体积为加到浓缩罐中的液体的总体积的大约 80%，以及提浓物体积为加到浓缩罐中的液体总体积的大约 20%。

在该实施方案中，浓缩罐中并不发生厌氧发酵，结果，进行超滤的液体将含有显著量的大分子材料（蛋白质和脂肪），这些大分子材料往往收集在超滤膜上。超滤膜因此需要定期清洗，例如一天一次，通常花约 4-6 个小时。所以，浓缩罐的设计使得它可以容纳比多数时间实际上存在于罐中的体积大得多的体积，从而使浓缩罐也起到缓冲罐的作用，在超滤单元因清洗超滤膜而停止运行期间，待处理的液体可以流入其中。

4. 用于处理来自超滤单元的渗透物馏分的第一反渗透单元。
5. 来自超滤单元的提浓物馏分进行基本上如上面更详细描述的处理过程，即用沼气反应器、超滤单元和氨汽提塔的组合。
6. 来自上面(4)中提到的第一反渗透单元的渗透物与来自上面(5)中提到的氨汽提塔的渗透物（养分盐馏分）混合，该混合渗透物进行反渗透。这种情况下的反渗透单元基本上如上面更详细描述的，但是通常加工成处理大得多的体积的液体。

作为例子，本发明实施方案中的浓缩罐可以具有的尺寸为例如约 200m^3 ，适合约同样污物体积的日常处理。然而，浓缩罐中液体的体积一般要少得多，例如约 50m^3 ，除了超滤单元因清洗超滤器而停止运行的那些期间之外。在这些期间中，液体将继续流入浓缩罐，以使液体的水平显著升高，直到超滤单元又开始运行，此时，罐中的液体量将相对快地降至平衡水平，例如约 50m^3 。通常，加到浓缩罐中的总液体体积的大约 80%，或在这种情况下大约 $160\text{m}^3/\text{d}$ ，将作为渗透物从超滤单元排出，而剩下的大约 20%，即这种情况下的大约 $40\text{m}^3/\text{d}$ ，将从浓缩罐中除去，用上面(5)中提到的沼气反应器、超滤单元和氨汽提塔进一步加工。

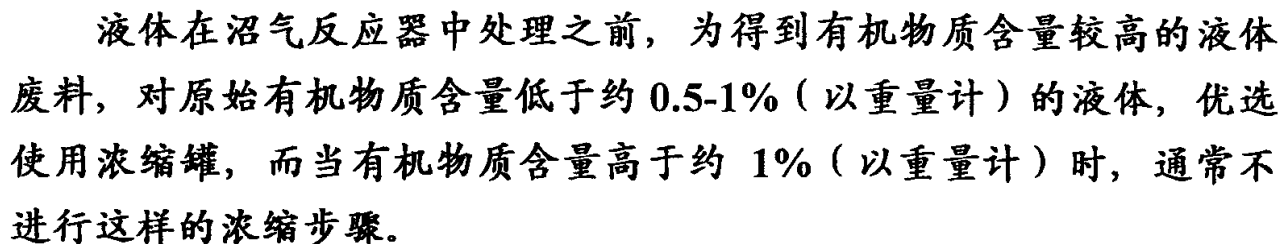


图 1 表示根据本发明的优选的处理设备的基本组成。

图 3 表示适合处理来自例如家庭或机关院校的污物的处理设备。

在图 1 中, 处理设备包括用于收集来自分隔间内的家畜的液体粪肥的收集罐 2。泵 4 将来自收集罐 2 的液体粪肥泵至过滤单元 6, 过滤单元 6 将液体粪肥分离成纤维馏分 8 和液体馏分 10, 液体馏分 10 收集在缓冲罐 12 中。液体通过泵 14 从缓冲罐 12 传至沼气反应器 16, 在其中进行厌氧发酵。在反应器顶部或在顶部附近的出口使沼气 18 从反应器除去。沼气 18 然后优选与空气混合, 随后在脱硫单元(未示出)中处理以除去硫化氢。来自反应器 16 的液体通过泵 20 传至超滤单元 22, 超滤单元 22 从反应器内的液体中分离基本上无菌且不含颗粒的渗透物流。压力计(未示出)位于反应器 16 底部或底部附近, 压力计与阀 24 接触, 阀 24 根据需要使部分渗透物 26 返回至反应器 16, 以调节反应器中液体的水平。剩余的渗透物 28 导至氨汽提塔 30。含有被超滤单元 22 留住的再循环的生物量(细菌和悬浮的有机物质)的液体 32 与来自缓冲罐 12 的未处理的液体粪肥混合, 并返至反应器 16 用于进一步处理。液体 32 优选地先通过热交换器 34。反应器 16 在底部有出口 36, 沉积的颗粒和残渣可通过其除去。氨汽提塔 30 将渗透物分离成氨馏分 38 和养分盐馏分 40, 氨馏分 38 含有渗透物中发现的几乎所有氨和二氧化碳, 养分盐馏分 40 含有水和溶解的磷盐和钾盐。养分盐馏分 40 然后在反渗透单元 42 中进行反渗透, 形成包含磷盐、钾盐和饮用水质量的清水 46 的化肥提浓物馏分 44。

图 2 示意地表示加工 40 吨/天的液体粪肥淤浆的结果。如质量平衡图所示, 过滤 40 吨液体粪肥产生 1.2 吨堆肥和 38.8 吨过滤淤浆。在

液体粪肥的干物质含量约为 6 重量%。每天处理的最终产物如下:

- 33 m³ 清水 (满足世界卫生组织饮用水的标准),
- 1 m³ 氨提浓物,
- 主要含磷盐和钾盐的 5 m³ 化肥提浓物,
- 用于堆肥的 1 m³ 纤维材料, 以及
- 包含约 75 重量%甲烷的 800 m³ 沼气, 该沼气提供了约 1520 kWh 的动力和约 2760 kWh 的热。

说明书附图

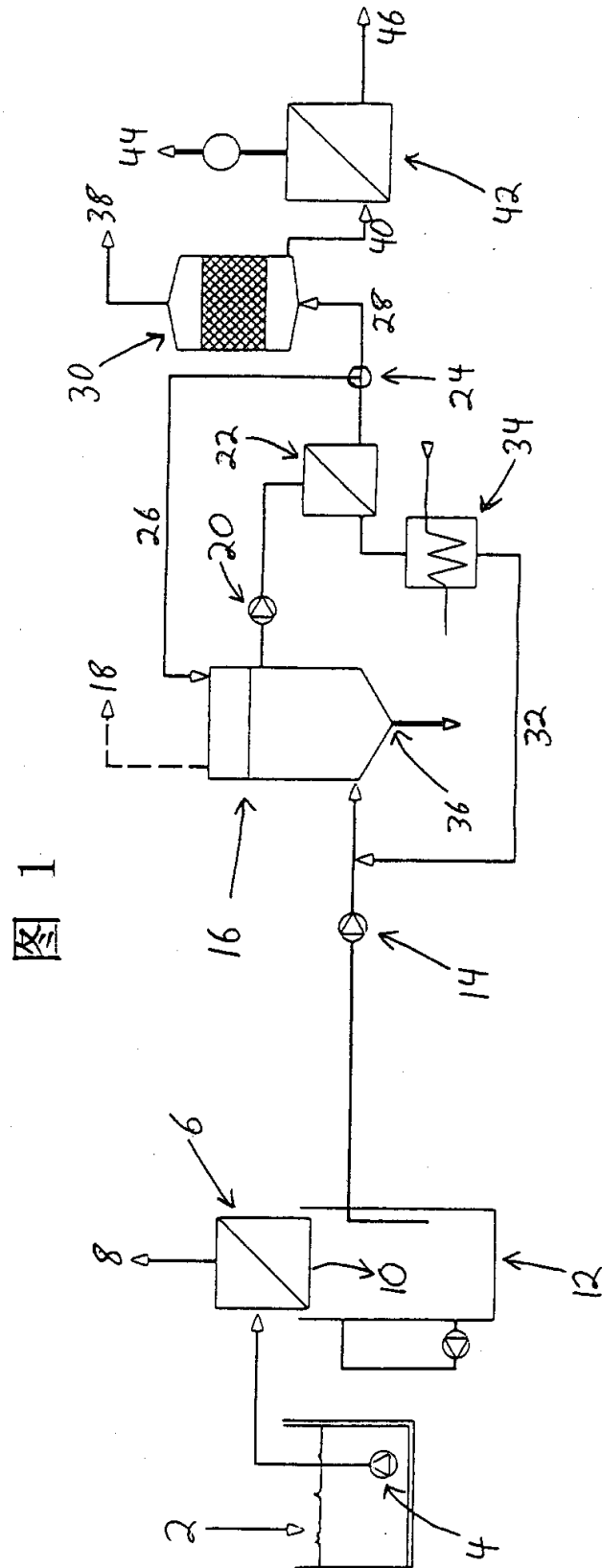


图 1

图 2

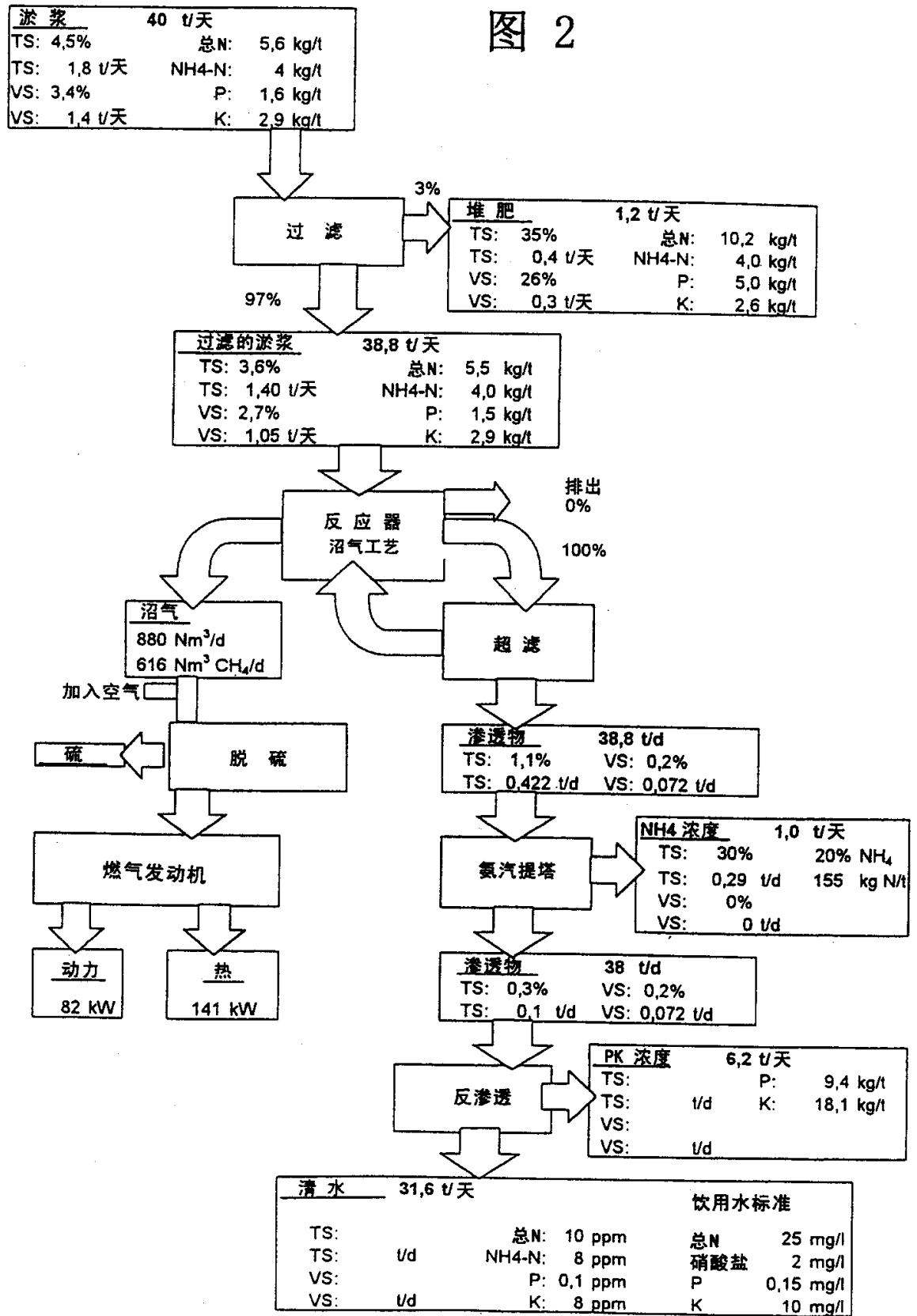


图 3

