

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 3/28

C02F 1/24 C02F 1/52

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99801952.6

[43] 公开日 2001 年 3 月 14 日

[11] 公开号 CN 1287540A

[22] 申请日 1999.7.2 [21] 申请号 99801952.6

[30] 优先权

[32] 1998.7.3 [33] DE [31] 19829673.8

[86] 国际申请 PCT/DE99/02037 1999.7.2

[87] 国际公布 WO00/01622 德 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.28

[71] 申请人 迈克尔·克诺布洛赫

地址 德国德累斯顿

共同申请人 安德列亚斯·施密特

莱因哈德·科赫

福尔克马尔·波伊克特

[72] 发明人 迈克尔·克诺布洛赫

安德列亚斯·施密特 莱因哈德·科赫

福尔克马尔·波伊克特

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 油料籽和谷物加工废水的处理方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及油料籽和谷物加工废水、尤其是橄榄油生产废水(OMW - 橄榄油碾磨废水)的处理方法和设备,它们在考虑经济因素的同时,保证进一步降解污染环境的废水内容物。本发明目的是,研究出一种方法和装置,借助于它们,在应用物质性和能源性潜力时,在考虑经济利益的前提下,在油料籽和谷物加工废水的处理过程中,能够获得较高的物理学、化学、生物化学和生物学清除率。通过季节性条件的废水生成,可进行短时的运行。本发明说明了一种方法和一种装置,将有待于处理的新生废水通过生源体絮凝作用和固态物质分离作用,进行酸化预处理。接着将预处理过的废水通过悬浮和载体固定的生物物质进行厌氧嗜温处理,为此应用移动床-生物膜生物学方法,用圆柱形中空体作为载体材料进行固定,然后将所形成的沼气和沉淀的淤泥排出。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 油料籽和谷物加工中的废水的处理方法，其特征如下：
 - 将待处理的新生废水通过生源体絮凝作用和固态物质分离作用进行酸化预处理，
 - 接着将预处理过的废水通过悬浮和载体固定的生物物质进行厌氧噬温处理，为此应用移动床-生物膜生物学方法、用圆柱形中空体作为载体材料进行固定，然后将所形成的沼气和沉淀的淤泥排出。
2. 按照权利要求 1 的方法，其特征为，在酸化前进行浮选。
3. 按照权利要求 2 的方法，其特征为，将浮选气体加热。
4. 按照权利要求 1-3 的方法，其特征为，在酸化处理后添加絮凝剂。
5. 按照权利要求 1-4 的方法，其特征为，用移动床-生物膜生物学方法支持酸化作用。
6. 按照权利要求 1-5 的方法，其特征为，短时输入少量空气至酸化过程中。
7. 按照权利要求 1-6 的方法，其特征为，将预处理过的废水在酸化作用后输送至存贮器内，对不同量的输入物进行缓冲，继续进行沉淀作用，和去除沉淀淤泥。
8. 用于处理油料籽和谷物加工废水的设备，其特征如下：
 - 入口 (1) 导向酸化反应器 (4)，
 - 在酸化反应器 (4) 中有一个搅拌装置 (16)，
 - 酸化反应器 (4) 有一个淤泥出口 (12) 和一个反应器气体出口 (15)，
 - 酸化反应器 (4) 与絮凝反应器 (5) 相连接，后者有一个淤泥出口 (12)，
 - 有一个管道由絮凝反应器 (5) 通向沼气反应器 (7)，后者包括一个加热器 (14) 和一个搅拌装置 (16)，
 - 沼气反应器 (7) 有一个沼气出口 (13)、一个淤泥出口 (12) 和一个排出口 (18)，
 - 在沼气反应器 (7) 中存在生长载体材料，它们为圆柱中空体的形

式，密度 $<0.95\text{g}/\text{厘米}^3$ 以及 $>1.1\text{g}/\text{厘米}^3$ 。

9. 按照权利要求 8 的装置，其特征为，在酸化反应器(4)前设置有浮选反应器(3)，它有一个淤泥出口(12)。
10. 按照权利要求 8 和 9 的装置，其特征为，酸化反应器(4)中存在生长载体材料，它们为圆柱中空体的形式。
11. 按照权利要求 8-10 的装置，其特征为，在絮凝反应器(5)和沼气反应器(7)之间有一个存贮器。
12. 按照权利要求 8-11 的装置，其特征为，载体材料具有理论上可作固定化的表面，它大于 $800\text{米}^2/\text{米}^3$ 散堆体积。

说明书

油料籽和谷物加工废水的处理方法和设备

本发明涉及油料籽和谷物加工废水、尤其是橄榄油生产的废水(OMW-橄榄油碾磨废水)的处理方法和设备,在考虑经济因素的同时,它还能保障污染环境的废水内容物的进一步减少。

油料籽和谷物加工的废水、例如菜籽油-、葵花油-或橄榄油碾磨的废水,其特征是具有很高的有机物含量。这些废水的一个特殊特征是具有非常高的悬浮成分,是通过粉碎、接着压榨或离心等制备过程所产生的。油料籽产于收获季节,OMW 产生于十一月和三月之间。它们可能含有毒性成分,从而增加生物处理的难度。

油料籽废水处理的技术以前主要应用于农村和工业不发达地区。因此会提出一些经济上的要求。

文献中介绍了有关 OMW 处理的方法技术和设备的解决办法,其依据为物理学、化学、生物化学和生物学方法、或其综合方法。

EP 0441103 A1 中说明了采用需氧氧化、然后进行冷却和然后用粗粒沙或活性炭过滤等方法处理 OMW。

在 EP 0295722 A1 中,将 OMW 在一个塔内的不饱和空气中进行逆流喷雾,并且将由此所产生的浓缩物进行干燥。根据引述,随着油料生产技术的一般性改变,使废水量增加以及 OMW 干品物质含量相应地减少,这些都降低了该方法的经济效率。

EP 0520239 A1 说明的是在 OMW 中添加氧化剂,任选与酶相结合。

在 WO 96/05145 中,每立方米米 OMW 中混合加入 300 升天然膨润土,由此产生一种固态底物。

在 WO 95/32158 中,将有机废料进行厌氧处理。之前先将废料进行机械加工和热处理。去除附带产生的淤泥。将预处理过的废料输送至一个加热的漏斗状容器中。将所形成的液态废料倒出容器,与水混合后重新装入容器内。排出所产生的沼气。这种一步法厌氧方法涉及

固态有机废料的处理。

DE 19703018 A1 说明了淤泥的厌氧发酵方法。其中主要注意力放在各个厌氧发酵步骤之前、之间和之后所进行的淤泥的物理-化学性反絮凝作用上，目的是使发酵过程更加有效。该方法力求通过溶解过程达到最佳的淤泥发酵，而不是通过相分离作用和去除固态物质以减少废水内容物。

WO 97/47561 中说明了也是由油料生产而来的高污染和/或毒性废水的处理方法。除了规定的许多物理学和化学处理步骤以外，还在一种或多种需氧、缺氧反应器中，在输入氧和添加细菌的条件下，以至部分循环进行的方式进行了生物处理过程。该方法的特征是许多的方法步骤以及添加氧，估计能量耗费很大，并且根据应用情况的不同估计是不经济的。

AVENI[水研究，第 19 卷(1985 年)，第 5 期，第 667、669 页]的研究报告致力于用传统的污泥干燥床反应器一步法厌氧处理 OMW。

在 EP 0711732 A2 中说明了用于厌氧废水净化处理的 UASB-反应器(上流-厌氧-污泥-外壳)。一个 UASB-反应器装置有模块，它们可以进行生物淤泥、沼气和三相的分离。逐一说明了对迄今为止在结构上内部配件和几何结构所进行的技术改进，记载在其它专利中。污泥干燥床生物学与膜生物学相比较，具有过程稳定性方面的缺点、季节性经营方式和短的启动期。此外没有有机污染和毒性物质的减少，结果是废水稀释或不经济的反应器容积。

Gharsallah 的一个公开发行人物[橄榄碾磨废水的厌氧处理中稀释的影响和相分离-生物过程工程学，第 10 期(1994 年)，第 29-34 页]涉及 OMW 的厌氧处理。其中将废水稀释的影响以及在酸化步骤和沼气步骤中厌氧分解过程的空间分离的影响作了表征。用新鲜水对废水进行稀释有利于生物分解过程，但是却在系统过程中导致废水产量增加以及一定的残余污染物含量的问题。此外在橄榄油生产国的实际应用中，要制备附加的水原料可能尚属难题。

用气泡塔反应器进行实验以处理 OMW，Ha 米 di 和 Ellouz 在[用黑

曲霉泡罩塔发酵橄榄碾磨废水-化学工业生物工艺学杂志, 1992 年, 第 331-335 页]中进行了说明。在应用载体物质的条件下, 反应器装置用于黑曲霉培养的生长, 消去毒性内容物后, 黑曲霉能够有利地促进废水的发酵。实验取决于应用特殊的霉菌培养基进行的 OMW 预处理, 而不是取决于有害物质降解。

在 Ka 米 panos (克里特岛-希腊) 已经存在一个厌氧处理 OMW 的大型中试实验厂。在采用传统的污泥床反应器进行一步法方法时, 将废水在预处理过程中进行均质化和中和。接着是一个存贮器, 由此匀速给料至厌氧步骤。在存贮器中沉积的淤泥被分开输送至沼气装置。

文献中说明的用于净化和排除油料籽加工废水的方法和装置, 仅限于价廉物美的、过程稳定的和有效的有害物质降解还原, 以及在应用油料籽的物质和能源潜力的情况下对环境的污染明显减少。

氧化处理方法由于耗能高而不太适合于油料籽加工中废水的处理。此外其能源潜力未得到利用。

文献中说明的厌氧方法和装置所存在的问题是, 没有有效的预处理, 伴随的是, 在沼气阶段之前使有机货物和毒性物质的大量降解。此外已知的厌氧方法被认为是不稳定过程和不适合于季节性运营方式。只有通过很大的、不经济的反应器容量, 才能达到充分的过程稳定性。此外已知的方法需要很长的启动时间。

本发明的目的是, 研究出一种方法和装置, 借助于它们, 在利用其物质和能源潜力时、在考虑经济利益的前提下, 在油料籽和谷物加工废水的处理过程中, 能够获得较高的物理学、化学、生物化学和生物学清除率。通过季节性条件的废水生成, 它可以进行短时投产。

通过方法权利要求 1 和装置权利要求 8 的技术解决方案来达到本发明目的。具体的构造特征在从属权利要求 2-7 和 9-12 中有所说明。

第 1 步骤: 酸化和相分离

将有待于处理的新产生的废水首先进行预处理步骤。

在酸化步骤中进行的水解和酸化的生物化学过程引起有机化合物的分解, 同时由于电势改变, 激发悬浮的废水内容物的生源体

絮凝作用。可以在化学和/或物理学过程的基础上，例如通过絮凝剂来加强该絮凝作用。可以借助于浮选、沉淀、过滤、离心或电磁分离方法，将有待处理的废水中所含有的固态物质进行分离。

在酸化反应器中应用载体以利于固着性有机体的固定，能够促进生物化学分解和提高过程稳定性。为了有利于厌氧沼气再处理，通过额外注入少量空气，可以影响酸化过程。在酸化步骤中应用载体时，需要先进行浮选步骤，以分离废水中的可浮选成分。这样就避免了对操作的干扰。这里可以任选通过加热浮选气体来引发附加作用，如挥发性成分的曝气。

由于复杂的生物化学和物理学预处理过程，发生了有机物质的和沼气生物学上具有毒性的物质的大量降解。因此即使在很小负荷的情况下，都将能更加经济和更加过程稳定地进行任何其它的处理。

分离出来的淤泥将被进一步处理，并且能够在物质上以肥料的形式，或者以能量的形式，与油料制备中的固态残渣一起被利用。

第2步骤：沼气化步骤

将第一步骤中进行过预处理和酸化的废水，在厌氧环境条件下，在一步法或多步法的沼气化步骤中进行生物学再处理。在此主要是已经溶解的和残余的悬浮物质被分解。为了使废水的波动均衡和反应器的准连续送料，可以先接入一个中间存贮器。反应器内的生物学过程在嗜温温度范围内进行。在沼气化步骤中，通过悬浮的和载体固定的生物物质进行处理，借助于移动床-生物膜生物学方法进行固定。移动床-生物膜生物学方法的特征为，应用可自由移动的、具有高比表面的小载体。

通过固着性有机体而采用生物膜生物学方法，使不希望发生的活性生物物质的排出降至最低，从而提高过程稳定性。此外在季节性运行方式时，可以达到短的启动时间。应用移动床系统，通过选择材料密度，可以使载体材料在反应器内任意定位而不需要内构件。移动床系统中的自由运动物体可以通过气泡，并且可以作机械性混合。载体材料为圆柱形的中空体，并且有利地具有理论上可作固定化的表面，

其堆体积大于 $800 \text{ 米}^2/\text{米}^3$ 。在载体的空腔内进行有机体的大量固定。沼气被排出后可以作为能量被应用，并且用剩余能量即可实现能量自给自足，使装置最优化地运行。

根据净化要求和经济状况，可以使处理过的废水用于浇灌，引入至当地净化装置内，或者在分离步骤中通过需氧过程或过滤作用进行后净化处理。

下面将应用一个地表水进水量为 $5-40 \text{ 米}^3$ 和 CSB-负荷量为 $50,000-100,000 \text{ mg/升}$ 的实验装置示例地进一步说明本发明。

不经过中间存贮器，直接由橄榄油生产而来的废水 - 其温度约为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ - 经过进水口 1 被引入至混凝土容器 2 中进行预处理和酸化作用。内径为 5 米、高度为 4 米的圆柱形容器被分为三个小室，这里是通过一个环形的隔板和二个容器内的圆柱环上的隔板来分隔成小室。所有的小室水力相连接，而且通过连接管可以被充卸。一个圆柱环构成浮选反应器 3，在其内通过通风装置将浮选气体 17 吹进来，并由此引发浮选作用。产生的顶层浮选物将通过浮选淤泥排放口 12 被机械性撇去。中间的小室为酸化反应器 4。其内径为约 3 米。酸化反应器 4 含有约 30% 浮游的生长载体材料 10，后者的厚度约为 0.9 g/厘米^3 ，其比表面积为约 $900 \text{ 米}^2/\text{米}^3$ 散堆体积。生长载体为 8 毫米长，圆柱形中空体的表面在长轴方向上内外有棱，外径为 5 毫米，内径为 4 毫米。棱大约 0.6 毫米深。

通过在载体上优选自我固定的固着性培养物，使活性淤泥生成受到支持和稳定化。该反应器通过缓速旋转的搅拌器 16 被充分混合。通过搅拌作用，淤泥絮凝物的溶解被生长载体材料增强。淤泥沉淀然后被抽去。酸化反应器 4 中的搅拌器 16 同时发挥钩爪工具的作用，促使沉淀淤泥排向容器底部的淤泥排出管道。第 3 小室为絮凝反应器 5，起沉淀池的作用。通过进入絮凝反应器 5 的进口，可计量加入任选的絮凝剂。将沉淀的淤泥通过淤泥排出口 12 排出。将浮游淤泥用循环的斗式提升机分离，它还用于浮选反应器 3。pH 值约为 pH 3.5-5。由于沉淀和浮游淤泥的排出，有害物质被还原至约为起始值的 40-60%。将

容器用一种 PE-膜覆盖。将所形成的气相经过反应器气体排除口 15 抽出，用空气增浓，然后作为燃烧气排向沼气装置。

将淤泥导入存贮容积约为 100 米³的基底增厚的地池。通过粗砾石过滤筛，所生成的水流向存贮器 6。当淤泥平面高度为 80 厘米时，溢流至存贮器 6 内。

存贮器 6 为存贮容积约为 300 米³的基底增厚的地池。最大水位为 1.5 米。由存贮器 6 每天有约 7 米³的相等量排放至沼气反应器 7 中。在水面下约 10 厘米处进行抽水。通过漂游着的抽水装置，在水位变化的情况下，抽水深度相对于水面仍保持恒定。

沼气反应器 7 同时为预净化装置，为内径为 5 米、高度为 4 米的圆柱形容器，但只是分为二个小室，其小室由环形的隔板构成。直径约为 4 米的内室 8 其存贮容积约为 50 米³。通过壁加热，将沼气反应器 7 加热至 36℃，并且从外面隔热。CSB-负荷量为 2-6 kg/米³*天。通过一个时间调控的泵系统，将废水由存贮器 6 排放入容器底部的内室 8 中。内室 8 内灌注有约 30%其密度为 0.9g/厘米³的浮游的生长载体材料 10，和约 10%其密度为 1.3 g/厘米³的沉淀的生长载体材料 11，它们具有约 900 米²/米³的比表面。载体 10 和 11 保障生物量的固定，与生物学分解过程的强度和稳定度相关。通过缓速旋转的搅拌器 16，将水体和载体充分混合。在应用密度为 0.9 g/厘米³的浮游载体的情况下，外室 9 起着厌氧后净化的作用。由于生物学分解过程产生的沼气，通过沼气排出口 13 排出并且被作为能源应用。沼气反应器 7 从上方用 2 毫米厚的 PE-膜气密封闭。气体存贮容积为约 15 米³。

实验结果

在一个半工业规模的装置中，在用固体物质分离过程中用二步法厌氧处理 OMW 实验可以达到 92-97%的净化效率，通过一个进一步的气味稳定的过程排出。

各个处理步骤后所得平均浓度值和参数

参数	未处理废水	酸化	絮凝	沼气化
CSB[g/升]	70	40	26	3
CSB-分解率	0	43	63	96
TS-含量[g/升]	71	39	15	2.8
苯酚[g/升]	3	0.6	0.5	0.08
pH	5.4	4.2	4.6	7.1
HRT	-	2.5	-	8

当 TS-含量为约 36 g/升时，固态物质分离后的淤泥生成量约为 0.2-0.25 米³/米³废水。通过沼气化处理 OMW，得到含沼气约 65-70 容积%的沼气产量，可以达到 7-8 米³气体/米³废水和 350-400 升/公斤分解的 CSB。

图示标记

1. 入口
2. 预处理
3. 浮选反应器
4. 酸化反应器
5. 絮凝反应器
6. 存贮器
7. 沼气反应器
8. 内室
9. 外室
10. 浮出的生长载体材料
11. 沉淀的生长载体材料
12. 淤泥出口
13. 沼气出口
14. 壁加热
15. 反应器气体出口
16. 搅拌器
17. 浮选气体
18. 排出口

说明书附图

