



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102985169 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180033526. 4

*C02F 1/42*(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 01

*C02F 1/44*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*C02F 9/02*(2006. 01)

10169074. 1 2010. 07. 09 EP

*C02F 9/10*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*C02F 101/16*(2006. 01)

2013. 01. 06

*C02F 103/20*(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/DK2011/050260 2011. 07. 01

US 2002/0158024 A1, 2002. 10. 31,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/003833 EN 2012. 01. 12

US 3876536 1975. 04. 08,

US 4198295 1980. 04. 15,

(73) 专利权人 RE-N 技术有限公司

地址 丹麦龙斯泰兹

审查员 王文娟

(72) 发明人 博·温纳格林

真斯·川兹伯格·克里斯坦森

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 武晨燕 张颖玲

(51) Int. Cl.

*B01D 61/04*(2006. 01)

*B01D 61/16*(2006. 01)

*B01D 61/58*(2006. 01)

*B01J 39/04*(2006. 01)

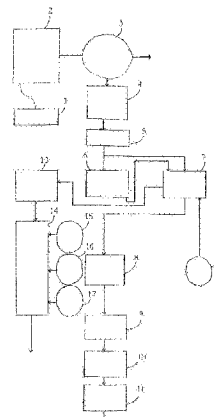
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法,该方法包括以下步骤:将具有高含量的铵的废水施加到一种有机的、合成的离子交换剂中并且允许铵吸附至该离子交换剂上。



1. 一种用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法,该方法包括以下步骤  
(i) 提供具有铵态氮含量的、包含液体粪肥的有机废水;  
(ii) 将所述废水施加到有机的、合成的离子交换剂中,在使用中,该离子交换剂吸附超过 1.2eq/l;并且  
(iii) 允许铵态氮从所述废水中吸附至所述离子交换剂上,  
其中在施加所述废水至所述离子交换剂时,所述废水中的铵态氮的浓度超过 2g/l,并且该有机废水具有 0.5% -8% (w/w) 的有机物质含量,在施加所述废水至该离子交换剂时,所述有机物质被溶解或处于的最大伸展度 25  $\mu$ m 的颗粒形式。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括以下步骤:在施加所述废水至该离子交换剂之前,使该离子交换剂处于  $\text{Na}^+$  的形式。
3. 根据以上权利要求中任何一项所述的方法,其中步骤 (iii) 之后,将该离子交换剂用从 2mol/kg 至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{NaNO}_3$  溶液,和 / 或用从 1mol/kg 至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,和 / 或用从 2mol/kg 至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{NaCl}$  溶液,和 / 或用从 1mol/kg 至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液进行再生。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中步骤 (iii) 以及所述离子交换剂的再生步骤是交替地进行的一个系列,该系列包括超过 10 次重复步骤 (iii) 和所述离子交换剂的再生步骤并且其中该离子交换剂在所述系列的持续时间期间不被替换。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该有机废水中的铵态氮浓度超过 3g/l。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在施加所述废水至该离子交换剂时,该有机废水显示 6.5-8.0 范围内的 pH。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该离子交换剂的珠粒具有 0.4mm-1.0mm 的平均颗粒大小以及 1.2 或更低的均匀系数。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,将所述废水施加到有机的、合成的离子交换剂中,在使用中,该离子交换剂吸附超过 2.0eq/l。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述有机废水具有 1% -3% (w/w) 的有机物质含量。
10. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,该系列包括超过 25 次重复步骤 (iii) 和所述离子交换剂的再生步骤。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,该系列包括超过 50 次重复步骤 (iii) 和所述离子交换剂的再生步骤。
12. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,该有机废水中的铵态氮浓度超过 4g/l。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,该有机废水中的铵态氮浓度超过 5g/l。
14. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,该离子交换剂的珠粒具有 0.6mm-0.7mm 的平均颗粒大小。
15. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,该离子交换剂的珠粒具有 1.1 或更低的均匀系数。
16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,该离子交换剂的珠粒具有 1.1 或更低的均匀系数。

## 用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法

[0001] 本发明涉及一种用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法。

[0002] 高等动物高度聚集的任何地方,如猪圈,由于排尿以及通便导致的不同形式的氮的释放可能会造成不同规模的环境问题。当离开这些动物时,粪肥中相当大比例的氮以脲的形式存在。然而,这之后不久,脲转变为 pH- 中性的铵和二氧化碳的混合物。然后,在接下来的时期中,二氧化碳离去, pH 值增大并且氨将开始蒸发。

[0003] 氨是一种对眼睛、鼻子和肺的刺激物并且高浓度的氨可能导致疾病或者甚至死亡。当被大量释放到大气中并且被空气和雨水积累于营养不足的生态系统(如,泥沼、酸沼和石南荒原 (heathlands)) 中时,形成原始植被的这些种类被嗜氮者取代。

[0004] 粪肥的沉积通常发生在马厩或猪圈的地板下,而周期性地转移至粪肥池或废水池。通常,粪便和尿是混合的,使得粪肥处于浆体的形式。储存之后,通常持续几个月,粪肥池或废水池的内含物一般作为肥料被散布到农用土地上。存在的部分氮将会蒸发为氨,导致难闻的气味,并且处于硝酸盐形式的另一部分将可能浸入地下水或流至河道、淡水本体和海洋中,进一步引起污染和富营养化的问题。

[0005] 为缓和过剩的氮对环境的不利效应,承担密集的畜牧业产业,特别是大型养猪场室内化的许多国家已对该效应实施了规定:不每单位面积的大田不能散布超过指定的粪肥量。然而,由于在给定的区域内密集的大规模畜牧业室内化经常依赖于饲料的集中输入,氮分区域池的典型增加远超过所能利用的、并且与该区域内可用农业土地相适应的情况。

[0006] 因此,最近几十年,已经将相当大的注意力直接放在工序的发展上,由此粪肥中的氮可以被选择性地去除并以适合于运输至多个区域(具有较小的氮负荷)的形式保留,以用作肥料。

[0007] 当从粪肥中重新获得氮时,在干部分和液体部分中的最初的分部分离一般通过不同的手段进行,因为显著比例的氮存在于粪肥的液体部分中。所述分部分离产生的干粪肥部分可能被用作,例如用作富含磷的土壤改良剂、用作生物质燃料或用作沼气池的原料。

[0008] 根据已知的方法,传统上已经通过氨汽提和 / 或铵盐的沉淀将氮从液体粪肥部分中去除,用于直接用作受一定范围的外来化学品的添加影响的肥料。

[0009] 为了较少的能源消耗并且不依赖于复杂的工业设备来从液体粪肥中去除铵态氮,建议使用通过吸附来清除铵离子的天然离子交换剂。因此,国际专利申请 W0 92/12944 披露了天然的阳离子交换剂,特别是矿物海绿石,用于从液体粪肥的水相中去除铵态氮的用途。进行过滤、絮凝和沉积步骤之后,将存在适度氮含量的水相施加到该离子交换剂中。优选地,用一种  $\text{CaCl}_2$  的水溶液可再生该离子交换剂,并且可将洗出液作为分离的产物或者浓稠的淤浆存储,该产物或淤浆来自于最初的、分离为不同相的粪肥。

[0010] 这些利用天然的离子交换剂从含有粪肥的液体中去除铵态氮的现有技术的方法被寄予厚望。不幸的是,它们并未达到这种极高的期望并且尚未以商业化规模投入使用。几个主要问题阻挠了获得天然离子交换剂在清除液体粪肥里的铵中的功能性操作的尝试。

[0011] 当用于正在谈论的目的时,天然离子交换剂床通过源于它们自身分解的精细材料以及通过来自该液体粪肥的、部分有机性质的干物质颗粒而堵塞。要清洗的液体的渗滤被

严重地阻碍,使得通过离子交换剂本体的流速并且因此其效率缩小至令人不满意的水平,一般而言至小于 3mm/min。对于具有再生剂溶液的天然离子交换剂床的每一次反冲洗以及处理而言,离子交换剂材料的磨损进展到如此程度以致加重设备的闭塞问题,从而产生受抑制且非均匀地通过该离子交换剂床的不同部分的流动模式。

[0012] 在去除液体粪肥中的铵态氮中应用的天然离子交换剂的另一个缺点在于它们固有的低阳离子交换能力,经常小于 1 摩尔当量每升。在离子交换过程中,不可能达到令人满意的铵浓度系数;实际上几乎从未超过 3 的值并且通常不大于 1。从该离子交换剂中将吸附的铵释放至再生溶液之后,这种液体的最终体积典型地实质上不小于该方法开始时所要处理的液体体积。

[0013] 由于涉及相当大的环境和商业利益,为了补救应用天然离子交换剂来去除液体粪肥中的铵态氮的方法的缺点,已经进行了许多实验,但是这已经被证实很难完成。实际上,如在液体粪肥中所遇到的,当提到显示了适度至高含量铵的液体处理时,离子交换剂的根本原则已经被广泛地抛弃,尤其是倾向于通过将适当的化合物添加到要处理的液体中来直接沉淀铵盐。因此,合成的离子交换剂用于从有机废水中通过吸附来去除铵的用途也已经被局限于清洗残余物、从液体中稀释铵的最终处理,这些处理已经经历前述的其他性质的冗长步骤,从而铵态氮的压倒性的主要部分已经被处置,在此方面参照国际申请 WO2004/089833A2 以及美国申请 US 2008/053909A1。

[0014] 本技术领域内的一般立场由欧洲申请 EP 0114038A 例证。所述申请披露了离子交换剂的使用仅适用于铵浓度小于 15mM,这也低于在大多数液体粪肥中所发现的浓度。在较高的浓度时,提出通过化学品的添加来进行铵盐的直接沉淀。

[0015] 鉴于上述内容,本发明的目的是提供一种用于从液体粪肥中去除铵态氮的对环境友好型的方法,该方法简单有效且耐用并且仅需要适度的能量和外来的工业化学品的消耗。

[0016] 为了满足这个目的,提供了一种用于从包含液体粪肥的有机废水中去除铵态氮的方法,该方法包括以下步骤:提供具有铵态氮含量的有机废水;将所述废水施加到有机的、合成的离子交换剂中,在使用中,该离子交换剂吸附超过 1.2eq/l(摩尔当量每升),优选超过 2.0eq/l 或更高;并且允许铵态氮从所述废水中吸附到所述离子交换剂,其中在施加所述废水至所述离子交换剂中时,所述废水中的铵态氮的浓度超过 2g/l。

[0017] 出人意料地,已经发现有机的、合成的离子交换剂的使用使得在高流速和浓度系数下直接从包含液体粪肥的高铵有机废水中去除铵态氮变为可能,并且以这样一种方式使得甚至当被反复再生并被暴露于有待处理的液体中持续更长的时期时,离子交换剂的这些有利特性得以保持。当用天然离子交换剂出于正在谈论的目的进行处理时,鉴于迄今遇到的问题,发现了使用有机的、合成的离子交换剂珠粒的令人惊讶的耐用性以及有效性,而不需要任何预处理,以降低要处理的液体的铵含量,这远高于所希望的情况。

[0018] 由此,提供了一种用于从液体粪肥中去除铵态氮的稳健、简单且有效的方法,这样使得与不同的氮化合物(附属于该粪肥的有机分解)的排放相关的不良作用可以被控制。

[0019] 根据本发明,存在于要处理的有机废水中的液体粪肥可以源于任何动物,但是大多数经常起源于家畜,例如,猪、牛或家禽。将其施加到该离子交换剂中之前,所述粪肥可以与其他种类的有机废弃物,如城市污水混合。

[0020] 该有机的、合成的离子交换剂可以被安装在中央设备里,以接收包含来自几个外源的含粪肥废水,或者可以将其放在农场中,该农场与一个稳定的,传统的或宽松的容纳系统,或在室内或室外的猪圈相关联。通过后者的关联,确保了新鲜粪肥的可预测的以及稳定供应的可能性。

[0021] 优选地,液体粪肥起因于粪肥的分部分离,以便于限制粗糙的固体物质的出现。任选地,在分部分离之前,将粪肥暂时地储存在一个贮器中。通过任意一种分离器,任选地一种振动筛分离器,可以完成分部分离。还可以在一个倾析器中,任选地在螺旋压力机处理之后,进行分离。在一个优选实施方案中,分部分离后并且在施加至该离子交换剂中之前,将该液体粪肥进行巴斯德消毒。这么做是为了抑制微生物的生长并且因此生物膜的形成,以及在该离子交换剂的床上形成微粒菌落。

[0022] 有利的是,该液体粪肥被分部分离并且不久之后被存于一个或多个缓冲罐中,进行巴斯德消毒并且在基础的、作为原因的排便和排尿发生后 2 天至 5 周的时期内被施加至该离子交换剂中,从而限制氨的散发并且确保该粪肥仍是相对新鲜的并且让其自身进行分部分离。在这样一个早期阶段的粪肥处理存在额外的优点:广泛地限制了甲烷和笑气的散发,这两种气体分别是比二氧化碳效力强 21 倍和 289 倍的温室气体。

[0023] 实质上在将被施加至离子交换剂中的该液体粪肥中的所有固体颗粒的平均大小优选地等于或小于  $25\ \mu\text{m}$ ,最优选小于  $10\ \mu\text{m}$ ,以便于不限制通过该离子交换剂的床的液体流动及其离子交换能力。

[0024] 该有机合成的离子交换剂是一种阳离子交换剂,优选地由一种凝胶树脂制成,如通过在聚合反应过程中添加二乙烯基苯以及与强酸性功能基团进行交联的苯乙烯,但是还可以是大孔类型。此外,在该设备中可以存在一种或多种调节该阳离子交换剂的阴离子交换剂。

[0025] 根据本发明的一个优选实施方案,在施加所述废水至该离子交换剂中之前,使该离子交换剂处于  $\text{Na}^+$  的形式。例如,如果其已经预先负载有  $\text{H}^+$  离子或者处于完全的原始状态,可以用氯化钠、硝酸钠或硫酸钠溶液对其进行处理。还可以考虑其他易溶的阳离子,例如,钾(与所应用的离子交换树脂的组合适用于从将要处理的液体中选择性地交换铵离子),以用于离子交换剂的预负荷。此外,存储较长时间的富含氨的废水可以被施加至处于  $\text{H}^+$  形式的有机的、合成的离子交换剂的分离床中。

[0026] 优选地,该有机废水具有 0.5% -8% (w/w) 含量的有机物质,优选 1% -3% (w/w),在施加所述废水至该离子交换剂中时,所述有机物质被溶解或处于的最大伸展度  $25\ \mu\text{m}$  的颗粒形式。出人意料的,尽管有机的、合成的离子交换剂是加工而成的并且一般用于液体的工业处理和研究中(其实质上缺乏颗粒和有机物质),这样相当高含量的有机物质与有机的、合成的离子交换剂床在高流速和离子交换能力上的持续工作不矛盾。

[0027] 在一个有利的实施方案中,铵离子吸附其上之后,将该离子交换剂用从  $2\text{mol/kg}$  至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{NaNO}_3$  溶液,和 / 或用从  $1\text{mol/kg}$  至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,和 / 或用从  $2\text{mol/kg}$  至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{NaCl}$  溶液,和 / 或用从  $1\text{mol/kg}$  至完全饱和的重量摩尔浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液进行再生。出人意料地,本发明人已经意识到本申请中的有机的、合成的离子交换剂实际上耐受如此强的再生剂溶液(尽管在由合成的离子交换剂的生产商提供使用说明中进行了劝告:后者仅用弱得多的溶液再生以

便不会由于过量的渗透冲击而破坏离子交换剂)。使用强再生剂溶液的可能性是实现高浓度因素的一个强烈的贡献因素。除此之外,强盐溶液有效地抑制了离子交换剂床中的大多数种类的微生物培养的建立,使得先前巴斯德消毒处理该废水的步骤实际上经常被省却。

[0028]  $\text{NaNO}_3$ 特别优选用作一种再生剂,原因在于硝酸铵作为产物而获得。这作为一种高氮肥以及作为用于煤炭和钢铁采矿、采石和建设工程的炸药而存在大量需求。

[0029] 可替代地,碳酸氢铵,在中国存在大量需求的一种肥料,可以有利地通过使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为一种再生剂,接着使二氧化碳精细小气泡通过洗脱物并将其冷却来制备。

[0030] 根据一个有利的实施方案,将废水施加至该离子交换剂中的步骤以及该离子交换剂的再生步骤是交替地进行一个系列,该希望包括超过 10,优选超过 25,最优选超过 50 次重复的所述步骤,其中该离子交换剂在这样一个系列的持续时间期间不被代替。本发明人已经出人意料地发现该离子交换剂抵抗了这样一种处理而对其性能不具有任何显著损伤。

[0031] 优先地,在包含液体粪肥的有机废水中的铵态氮的浓度超过 3g/l,优先地 4g/l,优选 5g/l。所述浓度远远高于在污水厂中正常处理的有机废水的浓度。具有高交换能力(即,1.2 摩尔当量每升,优选 2.0 摩尔当量每升)的耐用离子交换剂的使用使得通过离子交换的方式顺利地处理具有高浓度的铵的液体变为可能,否则将是不实际且无利润的。

[0032] 在一个优选实施方案中,在施加所述废水至该离子交换剂时,该有机废水显示 6.5-8.0 范围内的 pH。为确保包含液体粪肥的有机废水在一个阶段(其中含氮的主要部分以铵的形式存在)进行处理,不应当让其转变为碱性。在存在的铵的实质部分已经允许转化为氨的情况下,将该有机废水施加到处于  $\text{Na}^+$  形式的离子交换剂中是无效的。相反,包含液体粪肥(富含氨)的有机废水由于长期存储可以如在上文提到地被施加至处于  $\text{H}^+$  形式的有机的、合成的离子交换剂的分离床中。一方面,一定不能将包含新鲜、中性粪肥的有机废水(其中氮主要以铵的形式存在)施加到处于  $\text{H}^+$  形式的离子交换剂中,纵使这是许多商业离子交换剂的默认加载方式。此类施加将导致爆炸性特征的二氧化碳的泡腾现象。

[0033] 根据本发明的一个优选实施方案,该离子交换剂珠粒具有 0.4mm-1.0mm,优选 0.6mm-0.7mm 的平均颗粒大小,以及 1.2 或更低,优选 1.1 或更低的均匀系数。均匀系数被定义为:与 60% 颗粒通过筛网的筛目相对应的颗粒大小和与 10% 颗粒通过筛网的筛目相对应的颗粒大小之间的关系。如果珠粒太大,珠粒的可及表面积以及因此离子交换剂床的总交换能力将不足,反之,珠粒太小将漂浮在将要处理的液体顶上而不是通过其弥漫的。另外,尤其是当与天然离子交换剂相比较时,低均匀系数确保该有机的、合成的离子交换剂的颗粒不能过于紧密地填充并且不易于阻塞。当应用有机的、合成的离子交换剂时,使得高得多的流速变为可能。反之,以低流速进行沟流,并且以高流速进行湍流以及吹洗出较小的组成粒子倾向于发生在天然离子交换剂床中,本发明人已经发现用有机的、合成的离子交换剂,这些现象造成的问题少得多。此外,在一个有利的实施方案中,离子交换树脂的珠粒可以定期通过从该离子交换剂床的下面吹入压缩空气来反填充(unpacked)。

[0034] 在下面,将通过参考非限制性的附图来说明本发明的一个优选实施方案。该图示出了用于实行根据本发明的方法的一个设备实施方案的示意面。

[0035] 现在参考该图,通过以下数字来参考所展示的设备的主要特征:

[0036] 1 是用于接收液体粪肥以及进入待处理的有机废水中其他材料的部位;2 是一个缓冲罐;3 是一个用于将固相从待进一步处理的液相中分离的倾析器;4 是一个缓冲罐;5

是一个巴斯德消毒单元；6和7是容器，各自具有有机的、合成的离子交换剂床，其中6可以表示串联或并联排列的多个离子交换剂容器的阵列；8是一个缓冲罐；9是一个超滤单元；10是一个反向渗透单元；11是一个缓冲罐；12是一个包含用于离子交换剂的再生溶液的容器；13是一个缓冲罐；14是一个混合罐；15是一个包含氮配制品溶液的容器；16是一个包含磷配制品溶液的容器；17是一个包含钾配制品溶液的容器。除所展示的有向流动外，此外的多个流动（出于简明的目的未显示出）存在于从12至6以及从6至13。

[0037] 如在该图中的设备中实行的，将给出根据本发明的方法的一个优选实施方案的描述。

[0038] 在部位1处接收液体粪肥连同其他有机废料，如所需要的从该处将其泵送或者加载至缓冲罐2中。通过卡车将其从外部来源递送至该设备。到达时，粪肥处于1至15天的年龄并且自身存在为相对新鲜的稀淤浆，其中氮的显著地大部分作为铵存在，pH是中性的并且碳酸的含量很高。存于缓冲罐2中不超过几天后，将部分有机废料混合物定期传送到倾析器3中，从而分离为两种部分。一种部分是固体部分并且另一种部分是一种实质上具有不大于 $25\mu\text{m}$ 的颗粒的液体部分。将该液体部分储藏于缓冲罐4中仅足够长的时间以确保实质上所有来自粪肥的脲转化为铵和二氧化碳。将该固体部分运输至一个外部存储器并且在本发明接下来的方法中不起作用。

[0039] 从缓冲罐4中将液体部分泵送至巴斯德消毒单元5中加热到至少 $72^{\circ}\text{C}$ ，持续不短于15秒，使得存在于该液体中的微生物被杀死或实质上减少。以这样的方式，避免或至少妨碍了细菌或真菌菌落在该离子交换剂床中的建立。

[0040] 巴斯德消毒之后，将在此阶段中包含 $4\text{g}/1$ 浓度的铵态氮以及 $2\%$  (w/w)的有机物质的液体部分泵送至容器6和7，容器6和7在本实施方案中是并联安排的并且它们之内具有有机的、合成的离子交换剂床。在要处理大量有机废水的情况下，可能已经存在更多并联连接的容器。该离子交换剂由处于 $\text{Na}^+$ 形式的凝胶树脂制成，具有通过加入二乙烯基苯而交联的、作为基质的苯乙烯，并且具有作为官能团的磺酸。该离子交换剂的总交换能力总计大约2摩尔当量每升，并且平均珠粒大小约 $0.65\text{mm}$ ，展示了大约1.1的均匀系数。在每一个容器中存在大约 $1.6\text{m}^3$ 体积的离子交换剂，并且每个容器在离子交换剂床最顶层的内部截面面积大约 $1.8\text{m}^2$ 。

[0041] 将待处理的液体泵送至每一个容器的顶端以便于通过重力以 $3\text{cm}/\text{min}$ – $10\text{cm}/\text{min}$ 的流速（要比天然离子交换剂可达到的流速高6至10倍）滤过合成的、有机的离子交换剂床。在大气压下进行该操作；然而，定期通过最大 $2.0\text{bar}$ 的压缩空气从容器的底部吹过该离子交换剂床，以保持该床多孔的、均质的总体结构。

[0042] 渗透物通往缓冲罐8；否则，是希望其作为稀释的肥料的用途。可替代地，还可以穿过阴离子交换剂床来去除磷酸根离子。随后，在超滤单元9以及反向渗透单元10中，渗透物被调节至规定的水质并且最终到达缓冲罐11中，从缓冲罐11将其丢弃或者根据当地需求将其用于适当的用途。

[0043] 在用于从包含液体粪肥的有机废物中去除铵态氮的设备已经与农场相关联的情况下，可以将该渗透物有利地用于持续地或间歇地从马厩或猪圈的地板下冲洗粪肥，着眼于限制粪肥中的氮从铵转化为氨。优选地，可能在贮器中短暂停留并且随后分部分离之后，包含用于冲洗的渗透物的、冲洗后的粪肥将形成施加至该离子交换剂中的有机废水的主要

成分。适当地,通过使用来自离子交换剂的渗透物的所述冲洗提供的液体粪肥的流动将定时进行,以便于确保包含在粪肥中的脲转化为铵和二氧化碳,同时仍然限制铵转化为氨。

[0044] 以此方式,该渗透物可能已经被考虑到以最有利的方式转化,因为粪肥的流动将自此后被固有地整合到铵态氮的去除过程中。因此,粪肥将进入定期流动并且当施加至该离子交换剂中时仍然是新鲜的。由此,散发到马厩或猪圈空气中的氨可能减少多达 60% 或更多,并且待处理的液体粪肥中铵转化为氨的比率将足够高以确保存在的氮的实质部分可以在离子交换剂中作为铵离子被清除。相反地,如果以传统的方式长期在粪肥罐或废水池中存储的粪肥将通过离子交换剂的使用被净化除氮,氨将是更加普遍的,并且如果要达到相似的有效性,需要包括一个包括用酸进行预处理的步骤或者一个包含分离处理的步骤,该分离处理的步骤在负载  $H^+$  的离子交换剂床中进行,该离子交换床要用一种磷酸或硫酸溶液进行再生。

[0045] 此外,通过再循环渗透物而不是用水冲洗能获得实质上的节约并且此外因为用于冲洗的流体自身源于粪肥,用渗透物冲洗将不增加粪肥的总体积。

[0046] 在本实施方案中,当处于预先规定浓度的(通过在线测量所确定的)铵开始从其底部泄漏时,废水至离子交换剂床的供应被中断。在废水的离子交换处理中,当新鲜容器被转换来代替它的时候,开始铵饱和的容器的再生。以此方式,实现了该设备的流水作业。

[0047] 然而,再生之前,离子交换剂床分别用一个床体积的水冲洗,以便于从该离子交换剂排出颗粒物质和有机材料。

[0048] 用大约  $4\text{mol/kg}$  浓度的  $\text{NaNO}_3$ , 对应大约 50% 的盐饱和度,进行再生,将其从贮器 12 引入离子交换剂的底部。在这样一个浓度,可能存在于离子交换剂床中的细菌和真菌在一定程度上被杀死,可以被省略该案例中的前述废水巴斯德消毒的步骤。将施加的钠离子用于代替所吸附的钾离子以及随后的铵离子以及一些来自离子交换剂的氨基酸。进行盐溶液的供应直到离开离子交换剂床的洗出液中的铵达到预先指定的低水平,届时,再次用水冲洗后者以消除硝酸钠。然后将该离子交换剂再次用于有机废水的处理。

[0049] 将所述冲洗用水以及洗出液作为浓度 6% 至 8% 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  溶液导入缓冲罐 13 中。随后,将其引入混合罐 14 中,其中高等级肥料通过调节所述溶液中最普遍的大量营养剂的比例来生产。适当的氮、磷以及钾的成分分别从贮器 15、16 以及 17 中供应,并且也可以加入其他的营养素。

[0050] 当根据上文概述的方法进行操作时,包含在有机废水(包括液体粪肥)的六个床体积中的非常高比例的铵离子可以被吸附至一个有机的、合成的离子交换剂的单个床上并且被释放到一个床体积或更小的再生溶液中。以此方式,可以获得的浓度系数高于用天然离子交换剂可以获得的浓度多倍。

[0051] 本发明现在将通过以下非限制性实例来说明。

[0052] 实例

[0053] 不同类型的有机的、合成的离子交换剂的测试

[0054] 使两种有机的、合成的阳离子交换剂(分别是凝胶树脂类型和大孔类型)处于 Na 形式并且对它们的铵保留能力进行比较。

[0055]

应用的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (5 g/l) 溶液的床体积	道威克斯(Dowex)G-26 凝胶树脂阳离子交换剂, 具有强酸官能团, Na 形式铵保留%	道威克斯 (Dowex) M-31 大孔阳离子交换剂, 具有强酸官能团, Na 形式铵保留%
0.0	100.0	100.0
0.8	100.0	100.0
1.0	100.0	100.0
1.2	100.0	100.0
1.4	100.0	100.0
1.6	100.0	100.0
1.8	100.0	100.0
2.0	100.0	100.0
2.2	100.0	100.0
2.4	100.0	100.0
3.2	100.0	100.0
4.0	100.0	95.3
4.8	98.0	92.2
5.6	89.0	37.8
6.4	69.0	22.2
7.2	46.0	10.0
8.0	7.0	0.0

[0056] 纵使凝胶树脂类型的离子交换剂显示出最佳纯化特性, 发现大孔离子交换剂也完全适用于根据本发明的目的。

[0057] 所选的营养素的分离效率

[0058] 在荷兰斯德卡塞尔的瓦赫宁恩大学的猪研究中心 (Wageningen University, Swine Research Centre Sterksel, Netherlands) 建立了用于实行根据本发明的方法的完整规模设备。借助于倾析器将输入的一周年龄的猪粪肥分离为固体和液体部分。将该液体部分短暂地储存于缓冲罐, 从该罐中将其泵送至一种有机的、合成的离子交换剂中。

[0059] 该离子交换剂由处于  $\text{Na}^+$  形式的凝胶树脂构成, 具有通过加入二乙烯基苯而交联的、作为其基质的苯乙烯, 并且存在作为官能团的磺酸。该离子交换剂的总交换能力总计大约 2 摩尔当量每升, 同时平均珠粒大小约 0.65mm。离子交换剂珠粒本体的均匀系数大约 1.1。在一连串容器的每一个容器中存在大约  $1.6\text{m}^3$  体积的离子交换剂, 并且每个容器在离子交换剂床最顶层的内部截面面积大约  $1.8\text{m}^2$ 。

[0060] 将待处理的液体泵送至每一个容器的顶端以便通过重力以大约  $7\text{cm}/\text{min}$  的流速滤过合成的、有机的离子交换剂床。如通过预先指定的铵泄漏阈值所定义的, 根据离子交换剂各床的饱和度, 将它们用大约  $4\text{mol}/\text{kg}$  浓度的  $\text{NaNO}_3$  溶液进行再生, 从而得到已经通过离子交换剂吸附的具有营养素的洗脱液。继续进行再生直到洗出液中的铵达到预先指定的低水平。

[0061] 分离效率是输入的每种营养素输入质量部分的度量, 营养素终止于根据上文的方法

法处理之后的洗脱液中。通过将洗脱液中的营养素的质量除以营养素的输入质量来计算分离效率。

[0062] 试验 1:处理了总计 7304kg 的具有 1.6% (w/w) 的有机物质含量以及 4.3g/l 的铵态氮含量的液体部分。

[0063]

营养素	总 N	总 K	NH <sub>4</sub> -N
分离效率 (%)	64	97	87

[0064] 试验 2:处理了总计 6476kg 的存在 1.0% (w/w) 的有机物质含量以及 1.9g/l 的铵态氮含量的液体部分。

[0065]

营养素	总 N	总 K	NH <sub>4</sub> -N
分离效率 (%)	60	93	89

[0066] 如显现的,发现了非常高的钾和铵态氮的分离效率。然而,因为饱和以及离子交换剂再生的操作是参考如在上面提到的预先制定的铵阈值来执行的,因此如果希望调整所述阈值,分离效率有充分的理由可以进一步增强至接近 100% 的值。

[0067] 离子交换剂抗渗透压冲击的耐受性

[0068] 进行了一个试验来探索渗透压冲击 (osmotic shocks) 将如何影响有机的、合成的离子交换剂。每 10 分钟交替地将 4mol/kg NaNO<sub>3</sub> 以及 1% (w/w) 的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液施加至有机的、合成的离子交换剂床上。运行 50 个周期,意味着离子交换剂经受了溶液的 100 次改变,每一次改变可以视为一次渗透压冲击。随后,将离子交换剂床的随机样品送至制造商进行分析。发现大约 5% 的珠粒有裂缝。然而,未用过的离子交换剂中的无裂缝珠粒的初始含量仅保证 95% 的最小比例。因此,未发现渗透压冲击处理的显著性恶化效应。

[0069] 能力和流量的持久性

[0070] 甚至根据本发明的方法操作设备连续地完整规模处理液体粪肥 12 个月并且未从该设备上更换任何离子交换剂材料之后,未出现与降低的离子交换能力、减少的流速或细菌生长相关的问题。

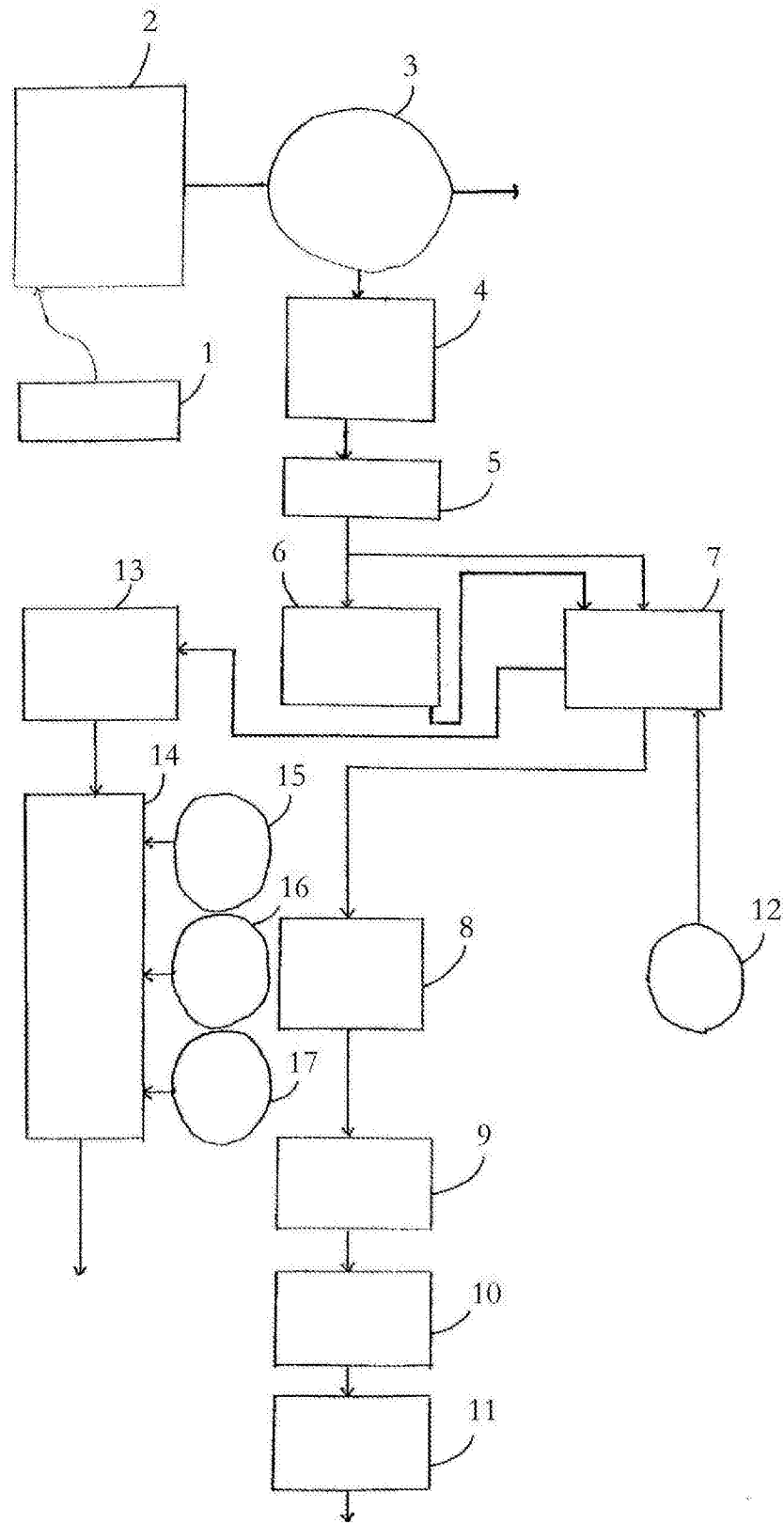


图 1