



1. 一种处理和 / 或预处理液体肥料或沼气装置废料以去除有害物质的方法,所述方法包括使用如下所述的设备,其包括至少两个功能上顺序的处理槽 (5) 进行待处理物料的生物处理,所述处理槽包括向处理槽 (5) 供应待处理物质的进料装置 (4),将处理后物料排出处理槽的出料装置和向处理槽供应生物处理所需空气的进气装置 (2),其特征在于该方法包括首先向每个处理槽 (5) 提供适于处理待处理物料的微生物种群;将待处理物料逐渐供应到第一处理槽从而再进入一个后续处理槽 / 多个后续处理槽,以便最初提供给处理槽中的微生物种群以逐步的方式替代存在于待处理物料中的原微生物种群;将基本不含原微生物的并且存在于末处理槽中的物料返回第一处理槽以稀释供入第一处理槽的待处理物料;以及该方法包括在至少一个处理槽的下游通过向汽提塔 (22A) 供应来自处理槽 (5) 的待处理物料进行氮去除处理,在汽提塔中待处理物料的 pH 已通过微生物处理提高到就氮去除而言足够的水平。
  2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述有害物质是氮、磷和有味分子。
  3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于将待处理物料从处理槽 (5) 送入无化学添加的第一汽提塔 (22A)。
  4. 如权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于将汽提塔中存在的物料内部循环多次。
  5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于该方法包括通过生物处理将汽提塔上游的处理槽中的 pH 提高到不低于 pH 8.5 的值,该值对于去除一部分氮而言足够。
  6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于该方法包括通过生物处理将汽提塔上游的处理槽中的 pH 提高到 pH 8.8-9.0。
  7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于在通过化学添加提高 pH 至大于 9 之前,无化学添加运行的汽提塔 (22A) 的数目至少是 3 个。
  8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于该方法包括使用至少一个附加的汽提塔 (22),在该塔中进行化学添加以提高供入其中的待处理物料的 pH 至该处理所要求的 pH 值。
  9. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于要返回第一处理槽 (5) 的物料在无化学添加运行的汽提塔 (22A) 的下游被取出。
  10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于提高 pH 的化学试剂通过使用氧化镁 (MgO) 或氢氧化钙 Ca(OH)<sub>2</sub> 而提供,其中 pH 值提高到 9.5-10。
  11. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述至少一个无化学添加运行的汽提塔功能上位于两个槽之间的位置。
  12. 一种处理和 / 或预处理液体肥料或沼气装置废料以去除有害物质的设备,该设备包括至少两个功能上顺序的处理槽 (5) 进行待处理物料的生物处理,所述处理槽包括向处理槽 (5) 供应待处理物质的进料装置 (4),将处理后物料排出处理槽的出料装置和向处理槽供应生物处理所需空气的进气装置 (2),其特征在于所述处理槽以待处理物料能够从一个槽流向下一槽的方式相互连接,所述设备包括装置 (8) 用于将基本不含原微生物的存在于末处理槽的物料返回第一处理槽以稀释供入第一处理槽的待处理物料,以及所述设备包括汽提塔 (22A),其功能上位于至少一个处理槽的下游并且适于接收直接来自处理槽 (5) 的待处理物料。
    13. 如权利要求 12 所述的设备,其特征在于所述有害物质是氮、磷和有味分子。
    14. 如权利要求 12 所述的设备,其特征在于功能上位于处理槽的下游的汽提塔 (22A)

适于接收直接来自处理槽 (5) 的无化学添加的待处理物料。

15. 如权利要求 12 或 14 所述的设备, 其特征在于所述设备包括至少三个处理槽 (5), 两个之间功能上安装有至少一个无化学添加运行的汽提塔 (22A)。

16. 如权利要求 12 所述的设备, 其特征在于用于将基本不含原微生物的存在于末处理槽的物料返回第一处理槽以稀释供入第一处理槽的待处理物料的所述装置 (8) 适于将来自无化学添加运行的汽提塔 (22A) 的物料返回。

## 处理和 / 或预处理液体肥料或沼气装置废料以去除有害物质特别是氮、磷和有味分子的方法

[0001] 本发明涉及一种如权利要求 1 前序部分所述的用于处理和 / 或预处理液体肥料或沼气装置废料以去除有害物质，特别是氮、磷和有味分子的方法。

[0002] 作为农业普遍发展的结果，日益增加的农场规模、农牧作业在特定区域的集中以及另一方面农场流水作业的专业化导致产生的营养物质多于该区域所能分散的量的情况，这种情况在集中式沼气设备中达到了高峰，其中的消化过程由农场以外的富含营养的饲料供应。来自农业的营养物质被发现是水路超营养化的主要来源。氮径流是由氮流失引起的最重要的环境危害。硝化作用产生的硝酸盐尤其具有径流的倾向。水系中的氮负荷引起氮限制的藻类过度繁殖从而使水质恶化。进入饮用水库的氮径流在氮浓度过高时可能引起健康威胁。

[0003] 为尽量减少进入自然水体的营养物径流，氮肥已经通过立法来限制。欧盟发布的硝酸盐指令限制了在土地中允许播撒的氮量。因此，一些农场被迫将营养物质更进一步去除或完全排除在农场范围外。但是，大部分液体肥料体积由水构成。这产生实质的运输和播撒费用。随着定量生产，还有其它与使用液体肥料的氮作为肥料有关的问题。由于液体肥料氮中部分氮是有机态，因此液体肥料氮的肥效难以估算。有机氮不是被植物直接利用的形式，然而它只能逐渐释放成植物能够利用的无机状态。另一方面，部分液体肥料氮可能由于在储存过程中、播撒时或刚播撒后的气态氮排放、由于氨气排放或由于以氮氧化物和 / 或氮气形式脱硝化而损失。因此，液体肥料氮的肥效值波动比无机肥料大。由于氮肥效果难以估算，因此容易导致过量施肥或者施肥不足。鉴于上述原因，需要这样的方法，其可 I) 从液体部分浓缩或分离氮、II) 将液体肥料氮转化成能尽可能有效地利用液体肥料氮肥效的形式并因此减少无机肥料的使用。

[0004] 对于液体肥料中的磷，有一些可行的方法减少其含量或实现它的完全分离。通过固液彼此分离，例如通过机械分离，可以简单有效的降低磷含量，其中相当一部分磷保留在固体部分。另一方面，磷可以通过化学方式有效地从液体肥料中沉淀出来，无论是磷酸铵镁（鸟粪石），其中包含在沉淀物中的营养物质是植物能利用的形式，还是污水处理厂一般利用的用三价铁盐或铝盐 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 沉淀的方法都可以。在浓缩或分离方面氮要比磷更具有挑战性。在机械分离中，大部分氮保留在液体部分。实践中，通过使用试剂进行化学结合是困难的并且只能分离一部分氮。迄今为止通过逆流塔原理分离液体肥料氮（氨气提）还不能以经济可行的方式实现。

[0005] 液体肥料中的氮

[0006] 液体肥料中包含高浓度的有机和无机形式的氮。在液体猪肥中可溶氮的平均含量是 2.5kg/ 吨，总氮平均含量是 3.8kg/ 吨。液体牛肥总氮含量是 3.0kg/ 吨，可溶氮含量是 1.8kg/ 吨（土壤分析机构（Soil Analysis Service）统计数据）。总氮和可溶氮的差代表了液体肥料中有机氮的量。大部分氮来源于尿并且在储存开始的几天内酶水解为铵。对于大部分而言，液体肥料中的可溶氮由铵构成。相比于废水，液体肥料中的氮含量大约是其十倍。

[0007] 用于分离液体肥料氮的方法

[0008] 液体肥料氮的分离已经促使众多各种各样的方法的发展和试验。其中包括各种化学沉淀法、离子交换、各种膜过滤法、生物分离法以及基于逆流塔原理的氨分离（氨汽提）等等。这些典型方法大部分都不能在氨分离和高价的经济性上充分达到可接受的标准。

[0009] 固体和液体的分离

[0010] 物理分离对液体中溶解氮部分仅仅具有极小的效果。

[0011] 沉降和机械分离

[0012] 在机械分离中，大部分氮保留在液体部分。

[0013] 生物方法

[0014] 对于生物方法，硝化 / 脱硝工艺是最著名和常用的方法，尤其是污水氮分离方法。硝化 - 脱硝是两段氧化还原工艺。氮首先被氧化成硝酸盐形式，即硝化。然后需要无氧脱硝阶段，其中硝酸盐氮还原为氮气。这种方法需要精确的最优条件才能运转。

[0015] 其他生物学的氮分离方法也已经发展起来了。对这些方法来说，正在发展中的厌氧氨氧化反应 (anammox) 或许已经引起更多注意。这种方法包括将铵直接氧化成氮气 ( $N_2$ )，而  $NO_2$  官能团作为电子受体。这种方法还仅仅在发展阶段。

[0016] 所有生物氮分离方法的问题在于相当高的投资和维护费用。在这些方法中，氮不是被回收而是作为气体释放到大气中。

[0017] 过滤

[0018] 虽然过滤主要用于固体的截留，但是滤液的化学性质和也可能的生物学性质也受过滤的影响。但是，即使在最好的情况下，以液体中溶解态存在的氮化合物的减少从未高于 10%。

[0019] 反渗透

[0020] 反渗透是一种基于压力的膜净化技术。其原理基于利用压力迫使溶剂（通常是纯水）从高浓度溶液通过半透膜到低浓度一侧，即渗透的相反方式。这使该方法适用于需要对液体肥料进行预处理（沉降，沉淀，微滤）的液体肥料氮的分离。

[0021] 电化学方法

[0022] 电浮选是一种分离方法，其中轻粒子随小气泡一起上升到废水表面。用这种方法，电极（阳极和阴极）的表面通过水的电解形成氢和氧的小气泡（直径 22–50 微米）。气泡上升到液体的表面，同时起到细碎的小粒子收集器的功能。电解需要强电流。该工艺受到液体肥料中高的干物质含量的限制。为了也能够有效的去除可溶氮，这种方法需要同时的电化学氧化。

[0023] 电化学氧化

[0024] 电化学氧化有多种方式实现。一种众所周知 / 常用的方法是使用氯和在阳极形成的次氯酸根用于氧化氨。在这种方法里，铵的分解作为间接的氧化反应发生。分解反应通过在电化学反应中液体溶液里产生的强氧化剂中间物进行。在氯化物存在的情况下，在阳极产生氯气。阳极反应之后，氯气在液体溶液中扩散（溶解作用），并进一步通过质子迁移形成次氯酸根和次氯酸，这取决于 pH 值。这种方法的效率取决于加入的盐和电流的强度。氨的有效氧化通常需要 30g/L 的氯化物剂量。问题是可能形成氯化的有机中间产物。

[0025] 通过汽提进行氮分离

[0026] 该方法包括将液相通过塔中的气相来降低液相中氨的含量。该方法基于首先提高液体肥料的 pH 值将其中包含的铵态氮转变成氨。随后将液体肥料通过充满填料的塔促进 NH<sub>3</sub> 的蒸发，这样液体肥料从顶部供入塔，而将空气从底部吹入塔中，从而导致氨的脱附，即它通过填料中向下滑的浆液表面（边界）进入气相。分离到气相的氨气进一步进入水或者酸，其中氨气吸附到液体中。

[0027] 铵的蒸发取决于溶液的 pH 值和温度。随着 pH 值的提高，铵离子离解并且形成氢离子和氨。所得氢离子与负电的 OH 离子结合生成水。 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。该平衡取决于 pH 值和温度。温度为 20 度时，中性溶液 (pH 值为 7) 中的氨分子的量仅占铵离子和氨分子总量的 0.39%，而该比例在 pH 值为 9 时是 28.4%。

[0028] 氨极易挥发，而且高度可溶于水。根据亨利定律，在恒温下，溶于给定类型和液体体积的给定气体的量与该气体在与液体平衡状态下的分压成正比。因此，作为亨利定律的结果，浆液表面上的氨气分压与浆液中氨的摩尔比成正比。

[0029] 汽提通过使用塔或者填充有能获得尽可能大的比表面积并产生尽可能低的空气阻力的材料的塔而进行。因此，脱附，即氨从边界进入气相的过程，能有效实现。在该塔中，空气和水相互逆流流动，当水以薄膜形式沿填料表面向下流动时，气体以连续相的形式向上流动。为了防止空气在填料表面附近富集氨气和提供氨的有效去除，气流必须有足够的强度和紊流。液流的紊流也是受欢迎的。

[0030] 汽提塔用于液体肥料氮的分离已经经过测试，但是它存在的问题是因为该方法除了研究试验外不能达到一般实践的状态。原因分解如下：

[0031] 1) 液体肥料中高的干物质含量引起塔的堵塞和阻碍汽提的进行；2) 汽提需要溶液有足够高的 pH 值从而使铵在塔中以氨气形式分离。未处理的液体肥料的 pH 大约为 7.4。在这个 pH 下，氨分子的量只占铵离子和氨分子总量的大约 1%，而 pH 在 8.8 时这个比例已经高达 20%。因为液体肥料具有的高缓冲能力，改变其 pH 值是困难的。提高原始液体肥料的 pH 值需要使用大量的化学试剂，这使得工艺在经济上不可行；3) 氮的去除涉及强烈的气味问题，因为未处理的液体肥料进入塔中，气味会随气流一起传播；4) 工业上，汽提一般使用高的单塔实施（至少 7m 高，USEPA 2000）。这种技术的一个条件是提供的溶液含有的氮尽可能以氨的形式存在。随着氨的分离，溶液的 pH 值降低，塔分离氮的能力下降。工业上，该溶液通常是 100% 的氨。因为技术方案对塔高的要求，产生额外费用的高的单塔设备的实施导致技术设计相当昂贵。

[0032] 本发明的目的是提供一种处理和 / 或预处理液体肥料或沼气装置废料以去除有害物质，特别是氮、磷和有味分子的方法，所述方法包括使用如下所述的设备，其包括至少两个功能上顺序的处理槽进行待处理物料的生物处理，所述处理槽包括向处理槽供应待处理物质的进料装置，将处理后物料排出处理槽的出料装置和向处理槽供应生物处理所需空气的进气装置，所述方法特征在于首先向每个处理槽提供适于处理待处理物料的微生物种群；将待处理物料逐渐供应到第一处理槽从而再进入一个后续处理槽 / 多个后续处理槽，以便最初提供给处理槽中的微生物种群以逐步的方式替代存在于待处理物料中的原微生物种群；将基本不含原微生物的并且存在于未处理槽中的物料返回第一处理槽以稀释供入第一处理槽的待处理物料；以及该方法包括在至少一个处理槽的下游通过向汽提塔供应来自处理槽的待处理物料进行氮去除处理，在汽提塔中待处理物料的 pH 已通过微生物处理

提高到就氮去除而言足够的水平。

[0033] 开发的用于液体肥料的微生物处理系统是基于 i) 将适当量的液体肥料加入到已有的微生物生长 / 菌落中而不是把小量的微生物制剂加入到（微生物“接种”）液体肥料中。原理是，假如在条件有利于优势菌群时，优势菌群中具有丰富生物多样性的物种不足，则液体肥料的已有微生物菌落可能会被替代，ii) 已经围绕液体肥料除臭开发了技术体系支持除臭工艺中微生物菌落的活性。该系统能 a) 创造和保持开发的微生物群落处于最佳条件，b) 并且条件允许群落的进一步发展。在工艺的开始阶段，该系统由已发育的微生物生长填充。

[0034] 发展的微生物群落由土壤分离并且适合液体肥料的处理。已经进行过分离的土壤已经耕种了数十年，并且已经施加过液体肥料。土壤也有非常丰富的蚯蚓存在。在分离过程中，土壤加工成土 - 水悬浮液，逐渐向其中加入液体肥料。该群落已经在实验室条件下经过了数年的升级使其有益于液体肥料的除臭处理。该群落不包括基因工程生物，但是已经通过突变，自然选择和自然发生的基因组合的方式得到发展。能破坏有味化合物的微生物菌种已经被确定，并且已知其数量充裕（例如 Rappert and Muller, 2005, 美国专利 No. 5811287）。

[0035] 现在本发明将参考附图进一步描述，其中图 1 表示用于实施该方法的一个设备的简图。

[0036] 图 1 所示设备包括处理槽 5，其用于微生物处理，并且其开始时用由土壤中分离出的微生物种群填充。在该说明性实施方案中，有 6 个处理槽实例，它们以待处理物料，如液体肥料或沼气装置废料能从一槽流入下一槽的方式相互连接。每个处理槽 5 配有与压缩空气源 2 连通的进气装置。待处理物料首先通过进料泵 1 供应到收集槽 3，在其中进行粗料的分离。待处理物料由自收集槽 3 通过进料泵 4 输送到第一处理槽 5 从而再进入后续处理槽，以便最初提供给处理槽的微生物种群以逐步的方式替代存在于待处理物料中的原微生物种群。汽提塔 22A 配有借助进料泵 8 返回第一处理槽 5 的回流，将基本不含原微生物的物料返回第一处理槽 5 用于稀释供入其中的待处理物料。为强化该过程，回流优选以 1 : 1 的比例进行。在第一处理槽 5 内在首先作用的酶存在下发生有毒化合物的分解。直到在第二处理槽中，存在于液体肥料中的微生物种群的替代才开始较有效地进行。在需氧生物处理中，液体肥料的 pH 值从 7.5 优选提高至不低于 8.5，通常至 8.8-9.0。该足够高的 pH 值能将待处理物料送入汽提塔 22A 中，汽提塔 22A 位于末处理槽下游并且在该塔中无需化学添加即可将氮含量的大约 1/3 分离。

[0037] 在图 1 的实施方案中，待处理物料通过进料泵 9 送入第一汽提塔 22A 下游的处理槽 10 中，通过化工泵 11 从氧化镁槽 12 向该槽添加氧化镁 (MgO)。附图标记 13 表示搅拌机。通过进料泵 14 将待处理物料由处理槽 10 送入第二汽提塔 22，其中在平衡槽 25 内收集浆液并经过加热器 26 通过进料泵 20 导入第三汽提塔 22。在第三汽提塔 22 上游，通过进料泵 16 从槽 18 向浆液型待处理物料补充石灰 ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) 或氢氧化钠 (NaOH) 以提高 pH 值。该补充之后，待处理物料导入第三汽提塔 22。顺序汽提塔的数目甚至可以更多。供给氮去除（供入汽提塔）的空气通过风扇 21 进行。通过加热器 27 加热供给氮去除的空气。将空气从汽提塔送入水槽或硫酸槽 24 进行洗涤以收集氮。通过管 28 将来自末汽提塔 22 的液体肥料进一步送去分级，例如经过沉淀槽，并从末沉淀槽取出净化的水。

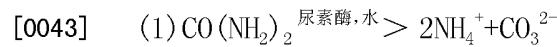
[0038] 附图标记 25 表示用于浆液流动的平衡槽, 附图标记 26 表示汽提塔 22A 和 22 各自之前的浆液加热。附图标记 28 用于表示管, 通过该管已除氮且现已无味的处理后的浆液被送去进一步分级, 例如在沉淀槽内通过化学试剂进行分级。所用的化学试剂可以包含例如硫酸铁 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、硫酸铝 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 和碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )。通过沉淀物转移泵将沉淀物由沉淀槽送去沉淀干燥室, 由此将压缩后的液体送去工艺开始的收集槽 3。

[0039] 在需氧生物处理期间, 液体肥料的 pH 值升高。随着氨的释放, 溶液的 pH 值下降, 由此碳酸氢根和二氧化碳之间的平衡向有利于二氧化碳一方变化, 部分二氧化碳也作为气体从该溶液释放到大气中。从液体肥料中去除 / 释放铵和碳酸根能大大减少液体肥料的缓冲作用。

[0040] 在液体肥料里, pH 值的变化经受一个复杂的缓冲系统, 其由铵、碳酸根、挥发脂肪酸和其他有机化合物组成。液体肥料中的大多数氮来自尿中包含的尿素。妨碍氮分离的最重要的因素之一是必须应对有液体肥料的高缓冲能力。

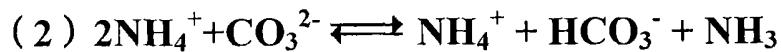
[0041] 碳酸铵体系缓冲反应的理论

[0042] 由尿获得的尿素被酶水解为碳酸铵 :



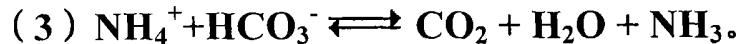
[0044] 碳酸铵进一步分解为氨 :

[0045]



[0046] 并分解为二氧化碳 :

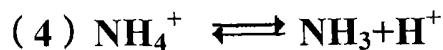
[0047]



[0048] 如果释放的气体逸入大气, 方程式 (2) 和 (3) 向右进行。方程式一方面展示了质子如何在水解时释放, 另一方面展示了质子如何通过二氧化碳释放被结合。

[0049] 铵的水解

[0050]

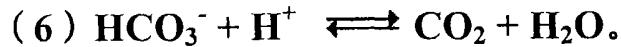


[0051] 二氧化碳的释放

[0052]



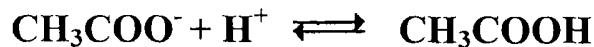
[0053]



[0054] 铵水解平衡常数  $pK_a \text{ NH}_4 = 9.3$ , 氨的蒸发只有在中性或碱性条件下发生。质子在氨的蒸发过程中释放。

[0055] 在微生物需氧处理过程中, 液体肥料中的脂肪酸的量由于微生物分解活性而降低。从下面的方程式中可以看出, 该反应消耗质子。

[0056]



[0057]



[0058] 液体肥料通过汽提塔后,相比于从液体肥料中去除铵和碳酸根前,其 pH 值可用较小量的化学试剂改变,或者液体肥料的 pH 值可通过利用需氧生物处理而再提高。在这种情况下,汽提分离氨可以通过使用多个较矮的塔代替常用的高的单塔(参见 USEPA 2000)以多段进行。在串联和 / 或并联的塔中进行氨分离比高的单塔汽提更有效。贫铵液体肥料仍然能在处理中用于回流。氨对生物体和细胞有毒。在细胞生长方面,氨已经被发现可导致细胞凋亡(程序性细胞死亡)。虽然氨的毒性机制还不完全清楚,但众所周知的是其会干扰细胞的电化学梯度。生长环境中高浓度的氨引起细胞质的酸化。因此,为了维持 pH 值动态平衡,细胞能源消耗增加。在酶法工艺中,产物的积累可开始抑制反应(最终产物抑制)。使铵含量已降低的液体肥料回流可以降低氨的毒性和产物抑制并由此强化生物处理。强化处理的能力导致较短的工艺停留时间,因而反应器的尺寸可以减小。在生物需氧处理中,液体肥料变的无味且更具流动性。因此,液体肥料容易供入塔中和从塔中排出,吹过塔的气流也不会引起周边的气味问题。优选使得待处理物料在转入下一个工序前在至少一个汽提塔内循环多次。

[0059] 如上述的实施方案所述,汽提塔被显示布置在末处理槽的下游,但优选在两个相继的处理槽之间设置一个或多个汽提塔。无化学添加的汽提塔实质上也作为处理槽运行,可以使处理槽的数目从例举的 6 个减到例如 3 个而达到同样的总氮去除。优选,在通过化学添加提高 pH 至大于 9 之前,汽提塔 22A 的数目不少于 3。无化学添加的汽提塔的数目也可以是在末真正处理槽下游的一个或多个。在化学添加之后,pH 值提高到大于 9,此时随着微生物种群的死亡,生物处理过程停止。

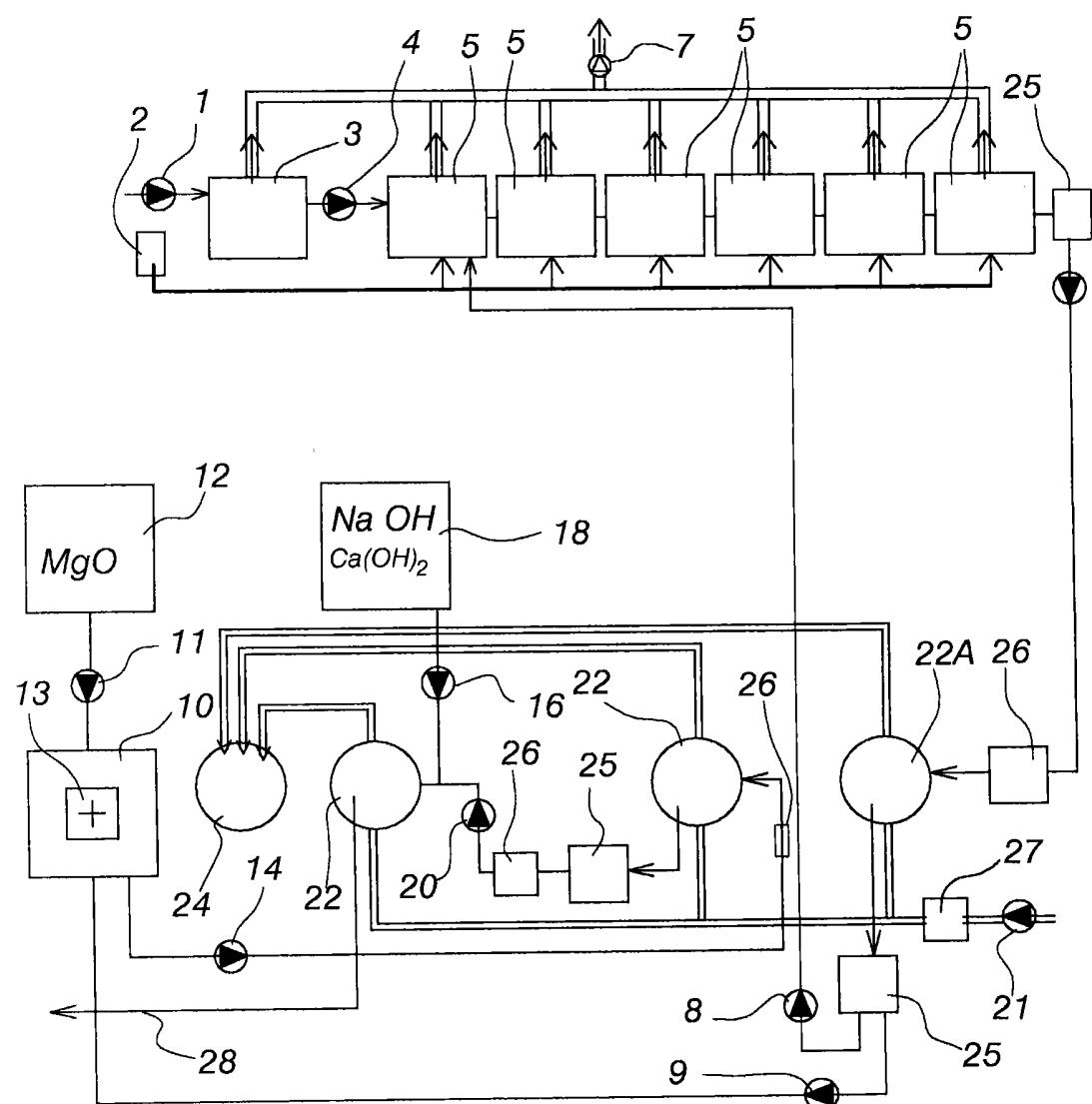


图 1