(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107029535 B (45)授权公告日 2020.02.11

(**21**)申请号 201710118040.X

(22)申请日 2017.03.01

(65)同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107029535 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(73)专利权人 沃邦环保有限公司 地址 410205 湖南省长沙市高新开发区麓 枫路61号湘麓国际花园二期酒店、公 寓3230房

(72)发明人 刘军亮

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限 公司 31253

代理人 熊娴 冯子玲

(51) Int.CI.

B01D 53/77(2006.01)

B01D 53/58(2006.01) B01D 53/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 103922868 A, 2014.07.16,

CN 103922868 A, 2014.07.16,

CN 104593116 A, 2015.05.06,

CN 102321490 A,2012.01.18,

CN 106083331 A,2016.11.09,

CN 103406095 A,2013.11.27,

审查员 叶晓雨

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于养殖粪便处理的除臭组合物及其 应用

(57)摘要

本发明公开了一种用于养殖粪便处理的除臭组合物及其应用,该除臭组合物其包括以下质量百分比含量的组分:活化后的生物质超临界液化残渣40%~55%,活性炭15%~25%,麸皮10%~15%,有机钙10%~15%。该除臭组合物可显著降低禽畜粪便堆肥过程中恶臭物质的产生,适宜于有机肥料厂和各大养殖场推广使用。

1.一种用于养殖粪便处理的除臭组合物,其特征在于,包括以下质量百分比含量的组分:

活化后的生物质超临界液化残渣 $40\%\sim55\%$,活性炭 $15\%\sim25\%$,麸皮 $10\%\sim15\%$,有机钙 $10\%\sim15\%$;

所述活化后的生物质超临界液化残渣的制备方法包括以下步骤:

- (1) 在高压密闭反应釜中加入粉碎的生物质、液化溶剂和催化剂,在惰性气氛下进行液化反应,除去液化油的残渣即为生物质超临界液化残渣;
- (2) 将步骤(1) 所得的生物质超临界液化残渣铺设在循环流化床上,在惰性气氛下进行烘焙,烘焙温度为200℃~250℃,时间为30min~60min,得到活化后的生物质超临界液化残渣。
- 2.根据权利要求1所述的用于养殖粪便处理的除臭组合物,其特征在于,所述步骤(1)中,所述生物质为樟木屑或杉木屑;液化溶剂为乙醚或丙酮;所述催化剂为碳酸钠或碳酸钾,所述生物质、液化溶剂和催化剂的比为1g~5g:10mL~50mL:0.01g~0.05g。
- 3.根据权利要求2所述的用于养殖粪便处理的除臭组合物,其特征在于,所述步骤(1)中,所述液化反应的温度为250℃~300℃,压力为8MPa~10MPa,时间为30min~60min。
- 4.根据权利要求1~3任一项所述的用于养殖粪便处理的除臭组合物,其特征在于,所述有机钙为甲酸钙、苯甲酸钙、醋酸钙、丙酸钙中的一种或多种。
 - 5.一种如权利要求3所述的用于养殖粪便处理的除臭组合物的应用。
- 6.根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述应用为将用于养殖粪便处理的除臭组合物覆盖在禽畜排泄物上。
- 7.根据权利要求5所述的应用,其特征在于,将所述用于养殖粪便处理的除臭组合物添加到堆肥的禽畜粪便中,均匀搅拌。
- 8.根据权利要求7所述的应用,所述用于养殖粪便处理的除臭组合物的添加量为堆肥的含畜粪便质量的3%~5%。

一种用于养殖粪便处理的除臭组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及养殖大气环境净化处理,尤其涉及一种用于养殖粪便处理的除臭组合物及其应用。

背景技术

[0002] 随着我国规模化养殖业的发展,养殖场给周围环境带来的污染问题也越突出。畜禽排放的臭气与粪便一样是引起环境问题的主要污染源,畜禽排泄物本身含有的或在贮存过程中释放出来的挥发性恶臭成分有胺类物质、含硫化合物、含氮化合物等,这些有害气体危害严重,会导致家畜对疾病免疫力降低,导致养殖业成本增加,也会影响养殖人员及周围居民的健康。此外,恶臭气体进入大气还可能形成酸雨,对环境造成严重污染。因此,为适应社会主义新农村建设,加强规模化养殖场排泄物污染治理,开发绿色除臭剂已迫在眉睫。

[0003] 目前养殖场除臭方法主要有水洗法、吸附去除法、药液处理法、燃烧法、生物脱臭法及臭氧氧化法等。水洗法和燃烧法需大量人力物力参与,不适宜规模化养殖降低成本的要求。生物脱臭法实施较简便,具有投资少和对环境扰动少等优点,但也存在较多限制因素:现有除臭微生物种类有限,且由于微生物生物体较小,除臭速度较慢,从而限制了生物除臭技术的大规模推广。药液除臭法是利用有药液与禽畜粪便中的恶臭气体发生反应,如将氨和吲哚胺转化为胺盐,从而减轻恶臭,但有的效果并不明显,且成本高昂;另外,有些药液对人畜健康、环境等都有影响。吸附去除法具有投资和运行成本低、使用方便简单、见效快等优点,是目前规模化养殖场最具推广可能性的除臭剂方法。但现有的吸附除臭剂还存在成本高、吸附效果单一、吸附性能不稳定、可能带来二次污染等缺点,开发和应用成本低、脱臭效果良好、无二次污染的复合型吸附除臭剂是今后很长一段时间的发展方向。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种可显著降低禽畜粪便堆肥过程中恶臭物质的产生的用于养殖粪便处理的除臭组合物及其应用。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种用于养殖粪便处理的除臭组合物,包括以下质量百分比含量的组分:

[0007] 活化后的生物质超临界液化残渣 $40\% \sim 55\%$,活性炭 $15\% \sim 25\%$,麸皮 $10\% \sim 15\%$,有机钙 $10\% \sim 15\%$ 。

[0008] 优选的,所述活化后的生物质超临界液化残渣的制备方法包括以下步骤:

[0009] (1) 在高压密闭反应釜中加入粉碎的生物质、液化溶剂和催化剂,在惰性气氛下进行液化反应,除去液化油的残渣即为生物质超临界液化残渣;

[0010] (2) 将步骤(1) 所得的生物质超临界液化残渣铺设在循环流化床上,在惰性气氛下进行烘焙,烘焙温度为200℃~250℃,时间为30min~60min,得到活化后的生物质超临界液化残渣。

[0011] 优选的,所述步骤(1)中,所述生物质为樟木屑或杉木屑;液化溶剂为乙醚或丙酮;

所述催化剂为碳酸钠或碳酸钾,所述生物质、液化溶剂和催化剂的比为 $1g\sim5g:10mL\sim50mL$: $0.01g\sim0.05g$ 。

[0012] 优选的,所述步骤(1)中,所述液化反应的温度为250℃~300℃,压力为8MPa~10MPa,时间为30min~60min。

[0013] 优选的,所述有机钙为甲酸钙、苯甲酸钙、醋酸钙、丙酸钙中的一种或多种。

[0014] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的用于养殖粪便处理的除臭组合物的应用。

[0015] 优选的,所述应用为将用于养殖粪便处理的除臭组合物覆盖在禽畜排泄物上。

[0016] 优选的,将所述用于养殖粪便处理的除臭组合物添加到堆肥的禽畜粪便中,均匀搅拌。

[0017] 优选的,所述用于养殖粪便处理的除臭组合物的添加量为堆肥的禽畜粪便质量的 3%~5%

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0019] 1、本发明的除臭组合物中,主要成分为活化后的生物质超临界液化残渣,生物质超临界液化残渣是生物质液化过程的第二大产物,目前还未得到有效应用。其表面含有丰富的碳、氧官能团,如:羰基、羧基、芳香基、羟基,这些基团是硫化氢和氨气的潜力结合基团。但是,由于液化残渣自身的比表面积低,可能是其微观上具有粗糙、规则型隧道结构,孔隙结构较无序导致,因而对硫化氢和氨气等臭气分子吸附效率不高,因而除臭效果不佳。申请人采用多种活化方法后发现,木屑经超临界液化后的残渣在缺氧条件下低温烘焙后,由于纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、脂肪酸化合物、淀粉和碳水化合物都发生不同程度的降解,热解过程中产生的灰分和提取物、半纤维和木质素分解的中间产物等,与硫化氢和氨气等臭气分子的结合能力大大强于纤维素、半纤维素、木质素等。其原理可能是与大分子有机物相比,热解后的低分子有机物C-C和C-H键富集,与臭气分子的结合能力和结合稳定性更高、且对臭气分子有较强的反应活性,因而大大提高了其持久除臭的效果;且C/N比更高,能降低粪便或堆肥中NH3的挥发。另外,樟木屑和杉木屑经超临界液化后的残渣经热解活化后,隧道结构在一定的程度上被破坏,小孔隙结构增加,从而比表面积增大,因而对硫化氢和氨气等臭气分子吸附效率也有提高。

[0020] 2、本发明的除臭组合物中,还包括15%~25%的活性炭,10%~15%的麸皮,10%~15%的有机钙,麸皮能调节堆肥物料或禽畜排泄物的C/N比值,有机钙具有优良的脱硫脱硝性能,能辅以臭气分子的分解,且能起到很好的固硫杀菌的作用;活性炭是公认的具有良好吸附性能的材料,本身具有的多孔性结构能够起到很好的除臭作用。这些辅助组分的添加及成分优化配比,能够让活化后的生物质超临界液化残渣中的及辅助组分自身的除臭有效成分与臭气分子充分反应,极大地提高了除臭效果。

[0021] 3、此外,本发明的除臭组合物组成成分均为天然环保材料,对人畜无害,不仅能持续发挥固定分解臭气分子的作用,且自身也会慢慢降解,对环境无任何不良影响。

附图说明

具体实施方式

[0022] 以下结合具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0023] 实施例1:

[0024] 一种用于养殖粪便处理的除臭组合物,包括以下质量百分比含量的组分:

[0025] 活化后的生物质超临界液化残渣55%,活性炭15%,麸皮15%,醋酸钙15%。

[0026] 其中,活化后的生物质超临界液化残渣的制备方法包括以下步骤:

[0027] (1) 在高压密闭反应釜中加入粉碎的樟木屑、乙醚和碳酸钠,樟木屑、乙醚和碳酸钠的比为5g:30mL:0.03g,在氮气气氛下进行液化反应,液化反应温度为300℃,压力为8MPa,时间为1h,液化完成后滤去液化油后剩下的残渣即为生物质超临界液化残渣;

[0028] (2) 将步骤(1) 所得的生物质超临界液化残渣铺设在循环流化床上,在氮气气氛下进行烘焙,烘焙温度为220℃,时间为40min,得到活化后的生物质超临界液化残渣。

[0029] 分别将某养殖场100g堆肥的禽畜粪便置于两个广口瓶中,其中一个再添加本实施例的3g除臭组合物,使除臭组合物均匀铺满粪便表面,广口瓶内放置一盛有10mL H₂S吸收液的玻璃杯和一盛有10mL NH₃吸收液的玻璃杯,最后进行封口;另一个不铺设除臭组合物,也同样放置一盛有10mL H₂S吸收液的玻璃杯和一盛有10mL NH₃吸收液的玻璃杯,再封口做为对照。每隔2天换一次吸收液,测定换下来的吸收液中氨气和硫化氢的含量,采用纳氏分光光度计测定氨气的含量,采用亚甲基蓝分光光度计测定硫化氢的含量,试验结果如表1所示。

[0030] 表1添加本发明的除臭组合物后对禽畜粪便NH3挥发量的影响

Γ00317

2	处理方	NH3挥发量/mg								
3	式	1-2d	3-4d	5-6d	7-8d	9-10d	11-12d	13-14d	15-16d	发总量
										/mg

[0032]

加除臭	1.7	3.5	6.3	4.7	3.4	2.1	1.5	0.7	23.9
组合物									
对照	9.9	25.1	36.1	42.3	37.5	26.3	15.4	12.9	205.5

[0033] 表2添加本发明的除臭组合物后对禽畜粪便H2S挥发量的影响

[0034]

处理方	H ₂ S挥发量/mg								H ₂ S 挥
式	1-2d	3-4d	5-6d	7-8d	9-10d	11-12d	13-14d	15-16d	发总量
									/mg
加除臭	0.05	0.03	0.02	0.01	0	0	0	0	0.11
组合物									
对照	0.21	0.42	0.67	0.46	0.35	0.27	0.21	0.19	2.78

[0035] 从表1和表2可以看出,添加本发明的除臭组合物后可显著降低堆肥的禽畜粪便中NH₃和H₂S的挥发量,说明本发明的除臭组合物可吸附堆肥禽畜粪便中的恶臭气体并可减少恶臭气体的产生,除臭效果显著。

[0036] 实施例2:

[0037] 一种用于养殖粪便处理的除臭组合物,包括以下质量百分比含量的组分:

[0038] 活化后的生物质超临界液化残渣50%,活性炭20%,麸皮15%,醋酸钙15%。

[0039] 其中,活化后的生物质超临界液化残渣的制备方法包括以下步骤:

[0040] (1) 在高压密闭反应釜中加入粉碎的杉木屑、丙酮和碳酸钠,杉木屑、丙酮和碳酸钠的比为5g:50mL:0.03g,在氮气气氛下进行液化反应,液化反应温度为300℃,压力为10MPa,时间为30min,液化完成后滤去液化油后剩下的残渣即为生物质超临界液化残渣;

[0041] (2) 将步骤(1) 所得的生物质超临界液化残渣铺设在循环流化床上,在氮气气氛下进行烘焙,烘焙温度为250℃,时间为30min,得到活化后的生物质超临界液化残渣。

[0042] 将本实施例的除臭组合物覆盖在某养殖场猪舍内,猪舍来不及清扫的排泄物用量适当增大,1天后臭气大大减少,两天后基本只有微弱的臭味,说明本发明的的除臭组合物除臭效果显著。

[0043] 最后有必要在此说明的是:以上实施例只用于对本发明的技术方案作进一步详细地说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。最后有必要在此说明的是:以上实施例只用于对本发明的技术方案作进一步详细地说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。