



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **94-01896**

(22) Data de depozit: **26.05.1993**

(30) Prioritate: **26.05.1992 NL 9200927;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.1997 BOPI nr. **7/1997**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **NL 93 / 00107 26.05.1993**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 93/24416 09.12.1993**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 91/16269; EP,A,O 451922;
C.B.I NL 88 01009;

(71) Solicitant: **PAQUES B.V., BALK, NL;**

(73) Titular: **PAQUES B.V., BALK, NL;**

(72) Inventatori: **BUISMAN CEES JAN NICO, HARICH, NL;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER
TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPARTARE A COMPUȘILOR DE SULF DIN
APĂ**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru îndepărtarea compușilor de sulf din apă, conținând niveluri scăzute de substanțe organice, prin reducerea anaerobă a compușilor de sulf la sulfuri, urmată de oxidarea parțială a sulfurilor la sulf elementar. Consumul de donori de electroni (substanțe nutritive), în timpul reducerii anaerobe, este scăzut printr-una sau mai multe dintre următoarele măsuri: a1) menținerea concentrației de sulfat în efluentul anaerob la cel puțin 500 mg/l; a2) menținerea concentrației de sulfit în efluentul anaerob la cel puțin 100 mg/l; b) menținerea concentrației de sare, exprimată în echivalenți ioni de sodiu în mediul anaerob,

la cel puțin 3 g/l; c) menținerea concentrației de sulfuri în influentul anaerob la cel puțin 100 mg/l; d) introducerea unui inhibitor în mediul de tratament anaerob, inhibitor care este mult mai toxic la bacteriile producătoare de metan, decât la bacteriile reducătoare de sulfați de oxidare incompletă sau la bacteriile reducătoare de sulfați de oxidare a compușilor având un atom de carbon.

Revendicări: 22
Figuri: 3

RO 112271 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de îndepărtare a compușilor de sulf, din apă.

Prezența compușilor de sulf în apă, este, de obicei, un factor neacceptabil. În cazul sulfatului, sulfitului și tiosulfatului, principalele neajunsuri sunt atacul asupra canalului principal de ape uzate, eutroficarea și colmatarea. În plus, metalele grele, care în mod frecvent sunt prezente în apă, conțin o cantitate mare de compuși de sulf. Un tip de efluent în care compușii de sulf, în special sulfitii, reprezintă un constituent care este dificil de îndepărtat, este apa de spălare în uzinele de tratament cu gaze de fum. Aceste tipuri de gaze de fum de la centrale energetice și incineratoarele de reziduuri produc o poluare extensivă a zonelor înconjurătoare, datorită prezenței bioxidului de sulf acid (SO_2). Efectele dăunătoare ale acestei acidizări asupra pădurilor, apei, clădirilor etc., sunt, în general, cunoscute. Alte tipuri de efluente care conțin compuși de sulf, sunt cele care provin din industria imprimăriei, industria extractivă, industria hârtiei, industria cauciucului, industria tăbăcăriei și industria vâscozei. În termeni generali, două tipuri de metode sunt convenabile pentru îndepărtarea compușilor care conțin sulf, și anume metode fizico-chimice și metode biologice.

Metodele de tratament fizico-chimice includ precipitarea, schimbul ionic și filtrarea prin membrană (electrodializa și osmoza inversă). Ca dezavantaje ale acestor metode se menționează costurile ridicate și debitul mare de reziduuri care rezultă în acest caz. Astfel, se utilizează, de obicei, în tratamentul cu gaze de fum, absorbția pe oxid de calciu (var) sau amoniac. În acest caz se formează cantități mari de gips sau de sulfat de amoniu, care se pot reutiliza parțial. Cu toate acestea, în special în cazul gipsului, aplicațiile posibile devin uneori mai puține, deoarece cerințele de calitate pentru gips devin din ce în ce mai stringente, piața pentru gips devenind, deci, satu-

rată.

În cazul unui tratament biologic, sulfatul și sulfitul și alți compuși de sulf sunt reduși într-o fază anaerobă, pentru a se obține sulfura și care la rândul ei poate fi oxidată la sulf elementar. Astfel de procedee sunt cunoscute, de exemplu, din **Cererea PCT WO 91/16269** și **Cererea de Brevet European 451922**.

Avantajul unor astfel de metode este că numai curenții slabi de reziduuri rămân, deoarece sulfurul format poate fi reutilizat. Cu toate acestea, dezavantajul este că, în special, atunci când efluentul conține o cantitate mică de substanță organică, trebuie să fie adăugați donori de electroni în vederea obținerii unor echivalenți de reducere suficienți pentru bacteriile de reducere a sulfatului (SRB).

Cei mai importanți donori de electroni sunt metanolul, etanolul, glucoza și alte zaharide, acizii organici, cum ar fi, de exemplu, acidul acetic, acidul propionic, acidul butiric și acidul lactic, hidrogenul și monoxidul de carbon. Utilizarea acestor donori de electroni are efectul unei creșteri substanțiale a costurilor acestei metode de îndepărtare a sulfului din curenții reziduali.

Compușii organici având doi sau mai mulți atomi de carbon s-au constatat că se descompun în condiții anaerobe pentru a se obține hidrogen și acetat. Hidrogenul poate fi utilizat ca donator de electroni pentru reducerea sulfatului, sulfitului și a altor compuși asemănători, dar, în condiții normale, aproximativ 50 % de acetat este transformat în metan, cu ajutorul bacteriilor de producere a metanului (MPB). În condiții anaerobe normale, metanolul este transformat în metan, aproximativ 90 %. În acest caz, formarea de metan are ca dezavantaje că, donatorul de electroni adițional trebuie să fie adăugat (creșterea costurilor) și curentul gazos contaminat cu hidrogen sulfurat este format și trebuie să fie spălat și calcinat la flacără.

A fost descoperit un număr de măsuri care, separat sau în combinație, au ca rezultat o reducere considerabilă

a consumului de donor de electroni, în timpul tratamentului anaerob al compușilor de sulf din apa reziduală, care conține nivele scăzute de substanțe organice, deoarece nu se produce metan sau se produce în cantitate mică.

Condițiile operațiilor procedurii conform prezentei invenții sunt următoarele:

a 1) menținerea concentrației de sulfat în efluentul anaerob la cel puțin 500 miligrame/litru;

a 2) menținerea concentrației de sulfid în efluentul anaerob la cel puțin 100 mg/l;

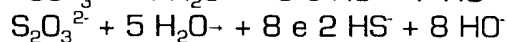
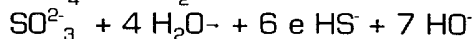
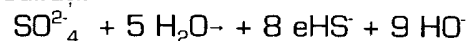
b) menținerea concentrației de sare, exprimată în echivalenți de ioni de sodiu, într-un mediu anaerob la cel puțin 6 g/l, în condiții mezofilice sau la cel puțin 3 g/l în condiții termofilice;

c) menținerea concentrației de sulfură în efluentul anaerob la cel puțin 100 mg/l;

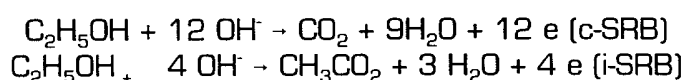
d) introducerea unui inhibitor în mediul anaerob de tratare, inhibitor care este mult mai toxic la bacterii producătoare de metan, decât la bacteriile reducătoare de sulfat cu oxidare incompletă sau la bacteriile reducătoare de

sulfat de oxidare, având un atom de carbon.

Pentru reducerea compușilor de sulf la sulfuri, este necesar un donor de electroni, așa cum se menționează mai departe în ecuațiile reacțiilor prezentate în continuare pentru sulfat, sulfid și tiosulfat.



În cazul în care apa nu conține substanțe organice sau conține substanțe organice puține, aceasta trebuie să fie tratată prin adăugare de donor de electroni. Dependent de procedeul de aplicare se pot utiliza, de asemenea, hidrogen, monoxid de carbon și compuși organici, cum ar fi, de exemplu, acizii grași, alcoolii, zaharurile, amidonurile și reziduurile organice. De preferință, se utilizează metanol, etanol, glucoză, polizaharide, cum ar fi, de exemplu, sucroza, amidonul sau celuloza sau acidul carboxilic (acidul gras). Următoarele ecuații de reacție arată funcționarea donorului de electroni pentru etanol, conform exemplului de mai jos:



Dacă este necesar, elementele nutritive sunt, de asemenea, adăugate sub formă de azot, fosfat și elemente trăsore mici.

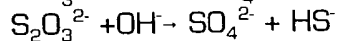
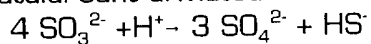
Utilizând procedeul conform prezentei invenții, eficiența donatorilor de electroni este substanțial îmbunătățită.

Măsura a) se poate referi la concentrația de sulfat (a1). Concentrația minimă de sulfat, conform prezentei invenții, este concentrația în efluent a reactorului anaerob. Pentru un reactor cu amestecare, aceasta este așadar concentrația chiar în reactor (în mediul anaerob). Concentrația minimă de sulfat în efluentul anaerob este aplicabilă în special la apele reziduale care conțin cantități relativ mici de compuși organici,

și la care, de exemplu, se pot adăuga compuși organici (donori de electroni). Aceste cantități mici de compuși pot fi exprimate ca un necesar chimic de oxigen (COD) de mai puțin de aproximativ 2 g, de preferință mai puțin de 1,5 g de O_2 per gram de sulfat. Aceasta se poate exprima ca un conținut de carbon organic dizolvat de mai puțin de aproximativ 600 mg carbon per gram de sulfat. Concentrația minimă de sulfat care se aplică, în special, în condiții de echilibru și/sau în condițiile în care partea majoră, de exemplu mai mare decât 50 % sau chiar mai mult decât 75 % de sulfat conținut este redus la sulfură.

În timp ce sulfidul și tiosulfatul pot

fi transformați în sulfat prin disproporționare în condițiile de reacție, poate fi utilizată o concentrație echivalentă de sulfat sau de tiosulfat. Ecuațiile de reacție pentru disproporționarea sulfitului și tiosulfatului sunt următoarele:



Din aceste ecuații, apare un factor de conversie de $4/3 \cdot 80/96 = 1,11$ pentru sulfat-sulfat și un factor de conversie de $1 \cdot 112/96 = 1,16$ pentru sulfat-tiosulfat. Astfel, o concentrație de sulfat de 500 mg/l corespunde la o concentrație de sulfat de 550 mg/l și la o concentrație de tiosulfat de 580 mg/l. Cu toate acestea, s-a descoperit că nivelul de sulfat care este mai scăzut decât concentrația de sulfat corespunzătoare, este deja eficientă pentru susținerea reducerii în sulfură. Astfel, concentrația minimă de sulfat în procesul conform prezentei invenții este de 100 mg/l.

De preferință, concentrația de sulfat în efluentul anaerob este menținută la cel puțin 900 mg/l. Limita superioară a concentrației de sulfat este situată în primul rând la limita superioară a concentrației de sare (vezi b), care este de ordinul a 50 g/l pentru sulfatul de sodiu. Mai mult decât atât, nu mai mult decât 3 grame de sulfat per litru se preferă a se transforma în sulfură în reactorul anaerob, deoarece o concentrație mai ridicată de sulfură este toxică pentru bacteriile reducătoare de sulfat (SRB). Dacă nu există nici o condiție limitativă (cum ar fi, de exemplu, limitarea donorului de electroni sau de substanțe nutritive) în reactorul anaerob, atunci concentrația de sulfat al reactorului cu efluent nu va fi deci mai ridicată decât 3 g/l. În cazul tiosulfatului, se pot utiliza aceleași concentrații ca și pentru sulfat.

Pentru sulfat (a2), concentrația este, de preferință, de cel puțin 300, mult mai preferabil de cel puțin 400 mg/l de efluent anaerob. Limita superioară pentru sulfat este determinată de limita de toxicitate a sulfitului însăși. De

preferință, concentrația de sulfat nu trebuie să depășească 2 g/l. Concentrația de sulfat (sulfit, tiosulfat), poate fi controlată pe diferite căi. În sistemele de recirculare, în care o mare proporție de apă purificată este recirculată, cum ar fi, de exemplu, în desulfurizarea gazului de fum, concentrația de sulfat (sulfit) poate fi controlată prin reglarea condițiilor de reacție. În acest caz, concentrația de sulfat în apă are o încărcătură ridicată de sulfat (sau sulfit), de exemplu mai mare de 7 g/l, în care o mare parte din apă este recirculată și o cantitate mică este îndepărtată, și aceasta poate fi controlată prin reglarea adaosului cantității de donor de electroni sau prin limitarea concentrației de substanțe nutritive, cum ar fi, de exemplu, fosfatul. În sistemele de tratare a apei în care se produce abia recircularea apei, îndepărtarea acestora are loc în aceeași măsură ca și alimentarea sistemului, de exemplu în cazul tratării apei având concentrații scăzute de sulfat ca, de exemplu 1 ... 7 g/l, sistemul de reducere a sulfatului poate fi realizat în două faze, concentrarea sulfatului fiind menținută la valoarea menționată mai sus în prima fază și fiind apoi redusă în cea de a doua fază.

Bacteriile care pot fi utilizate pentru faza anaerobă a metodei, conform prezentei invenții, reducerea compușilor de sulf la sulfuri, reprezintă în special bacterii reducătoare de sulfați și de compuși cu sulf (SRB), așa cum sunt, de exemplu, cele din genurile *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* și *Desulforomas*.

Bacteriile reducătoare de sulfați, SRB, pot fi clasificate conform metabolismului lor. Bacteriile reducătoare de sulfat de oxidare completă (c-SRB) sunt capabile să oxideze substratul lor organic la bioxid de carbon CO_2 , pe când bacteriile reducătoare de sulfat (i-SRB) de oxidare incompletă oxidează substratul organic la acetat, care nu mai poate fi

oxidat în continuare, i-SRB se dezvoltă considerabil mai rapid (de aproximativ 5 ori) față de c-SRB. Astfel de bacterii reducătoare de sulfați sunt, în general, convenabil obținute din diferite culturi anaerobe și/sau se pot dezvolta spontan în reactor.

Concentrațiile optime de sulfat și sulfid, așa cum se menționează mai sus, diferă întrucâtva pentru aceste tipuri de bacterii reducătoare de sulfați, SRB. Pentru i-SRB, concentrația de sulfat este, de preferință, cuprinsă între 0,5 și 3 g/l și în special aceasta este cuprinsă între 1 și 2 g/l, în timp ce concentrația de sulfid este, de preferință, de la 0,5 la 2 g/l, fiind cuprinsă în special între 0,9 și 1,5 g/l (fig. 1). Pentru c-SRB concentrația de sulfat este, de preferință, cuprinsă între 0,4 și 5 g/l și în mod special între 0,3 și 1,5 g/l, în timp ce concentrația de sulfid este, de preferință, între 0,3 și 1,5 g/l, în special între 0,4 și 1 g/l (fig. 2).

Concentrația de sare, conform operației (b), este menținută, de preferință, la aproximativ 6 g Na⁺ per litru sau mai mare, în condiții mezofilice, de exemplu la temperaturi moderate, cum ar fi de 20 până la 40°C. În aceste condiții, concentrația de sare este, de preferință, de cel puțin 7 g/l, mult mai preferabil de la 10 la 25 g Na per litru și în special de la 12 la 24 g Na per litru. În condiții termofilice, de exemplu la temperaturi de peste aproximativ 40°C, în special de peste 45°C, temperaturi care pot fi utilizate în efluentul gazos de disulfurare, concentrația de sare poate fi mai scăzută decât mai sus, în vederea obținerii unui efect similar favorabil asupra consumului de donor de electroni. Când donorul de electroni având doi sau mai mulți atomi de carbon, cum ar fi, de exemplu, etanolul este utilizat în condiții termofilice, concentrația preferată de sodiu este de cel puțin 3 g/l, în special de la 4 la 8 g/l.

Pentru donorii de electroni, având un atom de carbon, cum ar fi, de exemplu metanolul, concentrația optimă de sare termofilică este diferită și este,

de preferință, cuprinsă între 6 și 14 g de Na per litru. Pentru sărurile având alți cationi decât sodiul, acestea corespund concentrațiilor aplicate. De exemplu, pentru potasiu, se utilizează cel puțin aproximativ 10 g/l. În loc de concentrația de sare, se poate utiliza ca parametru conductivitatea: în condiții mezofilice, aceasta este cel puțin aproximativ 24 mS per centimetru și nu trebuie să depășească 90 mS per centimetru; conductivitatea este situată, în special, între 24 și 48 mS per centimetru. Sub aceste condiții termofilice se găsesc în mod corespunzător, valori mai mici: de la 12 până la 56 mS per centimetru.

S-a constatat că o concentrație minimă de sulfură în efluentul anaerob de aproximativ 100 mg/l are ca rezultat un beneficiu relativ pentru bacteriile reducătoare de sulfați, SRB. Concentrația minimă de sulfură, conform măsurării (c), poate, de exemplu, să fie obținută prin adăugarea sulfurii la efluentul din reactor în timpul pornirii reactorului anaerob și parțial are loc recircularea efluentului din reactor ca să se mențină concentrația de sulfură la nivelul dorit. Concentrația de sulfură este, de preferință, de cel puțin 100, mult mai preferabil de cel puțin 150 mg/l și cea mai preferabilă de cel puțin 200 mg/l, în timp ce concentrațiile de sulfură de peste 500 mg/l, nu conduc, în general, la alte îmbunătățiri. Ca o măsură adițională preferată, se menține o grosime a biofilmului bacteriei anaerobe de mai puțin de 0,5 mm. Aceasta se poate obține de exemplu prin aplicarea unei turbulențe puternice în mediu, cum ar fi de exemplu prin injecție de gaz. Grosimea biofilmului poate fi așadar controlată prin alegerea materialului purtător. Materialul purtător de preferință are o suprafață de la 50 până la 250 m²/m³, atunci când se utilizează un "film fix" sau strat de filtrare; când un pat fluidizat sau un "circuit aerlift" se utilizează, suprafața poate fi mai mare, de până la 3000 m²/m³. Grosimea

biofilmului este, de preferință, mai mică decât 0,25 mm. În vederea obținerii unor biofilme mai groase, este avantajos să se utilizeze mai degrabă noroi flo-
culant decât noroi granular.

Operațiile (a), (b) și (c) descrise mai sus, pot fi combinate în mod avan-
tajos, de exemplu o concentrație mare de sulfat/sulfit (a) a efluentului se combină simultan cu o concentrație
mare de sare (b), sau o concentrație
mare de sulfat/sulfit (a) a efluentului se combină simultan cu o concentrație
mare de sulfură (c) a influentului sau o
concentrație mare de sare (b) se
combină simultan cu o concentrație
mare de sulfură (c) a influentului.

Mai mult decât atât, reacția de mai sus poate să se efectueze mult mai
avantajos dacă pH-ul mediului anaerob
este menținut peste valoarea 7,5.

Tratamentul anaerob poate fi efectuat, de preferință, cel puțin o por-
țiune de timp, la o temperatură ridicată, în special la o temperatură de 40 ...
100°C. Temperatura ridicată poate fi
utilizată continuu sau virtual continuu, de
exemplu când se utilizează o sursă de
energie ieftină, la fel ca în cazul gazelor
de fum calde și/sau a unui lichid de
spălare cald. În acele cazuri, donorul de
electroni este absent, de obicei, chiar în
apa reziduală și o utilizare economică a
donorului de electroni adăugat este apoi
în special importantă. O temperatură
ridicăta convenabilă este, în special,
temperatura de 45 ... 70°C, mult mai
specială fiind cea de la 50 la 55°C.
Tratamentul anaerob poate fi așadar
realizat la o temperatură ridicată,
periodic. Temperatura de 60 - 80°C este
în special convenabilă pentru o creștere
periodică a temperaturii. Temperatura
ridicăta poate fi menținută o perioadă de
la o oră sau câteva ore până la câteva
zile, de exemplu până la o săptămână.

Operația (d) se referă la utilizarea unui inhibitor, în special pentru bacteriile
producătoare de metan. Astfel, con-
sumul de donor de electroni este redus
prin introducerea unui inhibitor în mediul
de tratament anaerob, inhibitor care

este mult mai toxic pentru bacteriile pro-
ducătoare de metan decât pentru
bacteriile reducătoare de sulfați cu
oxidare incompletă sau compuși de
oxidare a bacteriilor reducătoare de
sulfați având un atom de carbon.

Procedeul de îndepărtare a com-
pușilor de sulf din apă, conform pre-
zentei invenții, include supunerea apei la
tratamentul anaerob cu bacterii, care în
mod uzual cuprind bacterii reducătoare
de sulfați, cu oxidare incompletă, com-
puși de oxidare a bacteriilor reducătoare
de sulfați, având un atom de carbon, ca
și bacterii producătoare de metan. În
general, i-SRB secretă acetat când se
utilizează substraturi care conțin doi sau
mai mulți atomi de carbon, acest acetat
poate fi degradat numai de către c-SRB.
De aceea, procedeul, conform prezentei
invenții, utilizând inhibitori, poate fi
aplicat cu mai mult succes dacă se
adaugă donori de electroni și care nu
produc acetat în timpul metabolizării cu
ajutorul bacteriilor. De preferință, un
compus fără atomi de carbon sau având
numai un atom de carbon, cum ar fi, de
exemplu, hidrogen, metan, metanol,
formaldehidă, acid formic și monoxid de
carbon, se utilizează ca donor de
electroni.

S-a descoperit că, compuși
halogenați având un atom de carbon
sunt convenabili ca inhibitori, pentru
utilizare în procedeul conform prezentei
invenții, fiind utilizat, de preferință, ca
inhibitor, cloroformul. Ca o alternativă,
se pot utiliza monoclorometanul, diclor-
metanul și tetraclorometanul, sub formă
de compuși halogenați, având un atom
de carbon. Tetraclorometanul are pro-
prietatea de a fi convertit în compuși de
metan și/sau cloroform, având mai puțin
de trei atomi de clor, în condiții anae-
robe, conform prezentului procedeu. În
plus, față de compuși clorurați, bro-
murați și iodurați, pot fi utilizați cu
succes compuși metan bromurați și
metan iodurați.

Ca inhibitori poate fi utilizat, de
exemplu, un compus în cantitate de
0,01..20 mg, de preferință 0,05...5

mg/l de mediu de tratare. Activitatea inhibitorului are o valoare optimă la o concentrație de aproximativ 0,1 g/l în cazul cloroformului.

Operația (d) poate fi combinată cu una sau mai multe operații (a), (b) și (c) discutate mai înainte.

Diferiți efluenți apoși pot fi tratați utilizând procedeul conform invenției, de exemplu apa subterană, efluenții din industria minieră extractivă, apele reziduale industriale, de exemplu cele care provin din industria tipăriturilor, metalurgie, industria tăbăcăriei, industria cauciucului, industria vâscozei și a fibrelor, industria hârtiei și industria polimerilor și apa de spălare a efluenților instalațiilor de tratare a gazelor de fum.

Prezenta invenție se referă, de asemenea, la un procedeu pentru tratarea gazelor de fum conținând sulf, în care gazul de fum este spălat cu un lichid de spălare și lichidul de spălare este regenerat, utilizând procedeul conform prezentei invenții, descris mai sus. În cazul tratării gazelor de fum bioxidul de sulf SO_2 este îndepărtat din gazele de fum, utilizând un epurator-spălător de gaze de mare capacitate, după care se aduce în formă dizolvată în apa de spălare în reactorul anaerob. Bioxidul de sulf SO_2 dizolvat este în principal, sub formă de sulfit și bisulfit care sunt transformați în sulfură în reactorul biologic anaerob.

Sulfura astfel formată, poate fi apoi oxidată la sulf elementar într-un reactor separat. Sulfur elementar poate fi utilizat ca materie primă pentru diferite aplicații. Această oxidare se efectuează, de preferință, într-un al doilea reactor biologic. În cel de al doilea reactor biologic, măsurarea oxigenului este sub control astfel ca sulfura să fie, în principal, oxidată la sulf și nu, sau numai într-o măsură redusă, în sulfat. Oxidarea parțială poate fi efectuată, de exemplu, prin menținerea cantității de noroi în partea inferioară a reactorului sau utilizând un timp de staționare scurt. Cu toate acestea se preferă să se utilizeze un deficit de oxigen. Cantitatea de

oxigen, poate fi rapid și simplu ajustată la cerințele fluidului care trebuie tratat.

Procedeul conform prezentei invenții, poate fi utilizat pentru o varietate mare de compuși de sulf: pe primul loc este metoda convenabilă pentru îndepărtarea sulfatului și sulfitului anorganic. Alți compuși posibili sunt compuși cu sulf anorganici, cum ar fi, de exemplu, tiosulfatul, tetratiatul, ditionatul, sulfur elementar și alții. Compușii cu sulf organici, cum ar fi, de exemplu, alcan-sulfonații, dialchilsulfurile, dialchil disulfurile, mercaptanii, sulfonele, sulfoxizii, bisulfura de carbon și alții pot fi, de asemenea, îndepărtați din apă prin procedeul conform prezentei invenții.

Produsul din procedeul conform prezentei invenții este, dacă se utilizează post-oxidarea, sulf elementar care poate fi separat în mod simplu din apă, de exemplu prin decantare, filtrare, centrifugare sau flotare și poate fi reutilizat.

Pentru post-oxidarea sulfurii cu bacterii de oxidare a sulfurii și cu un deficit de oxigen, se poate utiliza metoda din **Cererea de brevet, NL 88,01009**. Bacteriile care pot fi utilizate în acest caz aparțin grupei de bacterii cu sulf, incolore, cum ar fi, de exemplu, ***Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Sulfolobus* și *Thermothrix***.

În continuare, se dau următoarele exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 ... 3, care reprezintă:

- fig.1, activitatea de formare a sulfurii în mg/l de mediu, pe zi, a i-SRB, ca funcție de concentrație de sulfat (-) și de sulfit (+);

- fig.2, activitatea de formare a sulfurii în mg/l de mediu, pe zi a c-SRB ca funcție de concentrația de sulfat (-) și de sulfit (+);

- fig.3, schema instalației pentru tratamentul gazelor de fum, aplicând procedeul conform invenției.

Tabelul A ilustrează efectul concentrației de sulfat asupra consumului de etanol, pentru un reactor conținând noroi granular, dezvoltat în apa reziduală provenită de la industria hârtiei, urmând apoi adaptarea la etanol.

Tabelul A

Efectul concentrației de sulfat asupra consumului de etanol în timpul reducerii sulfatului

Concentrația de sulfat (mg/l)	Kg sulfură/kg etanol	Moli etanol/moli sulfat
500	1,4	1,04
1400	2,2	0,65

Tabelul B prezintă efectul concentrației de sare asupra consumului de metanol (donor de electroni), în timpul reducerii sulfatului, utilizând noroi granular, dezvoltat în apa reziduală și apoi adaptat la metanol (la temperatura de 30°C, la pH= 7,5, timp de staționare

de 5 h). În continuare, se menționează că, per kilogram de sulfură produsă, se utilizează numai aproximativ 25 % din cantitatea de metanol, prin creșterea concentrației de sare. Maximul teoretic este de 0,75 mg S²⁻ per kilogram de metanol.

Tabelul B

Efectul concentrației de sare asupra consumului de metanol în timpul reducerii sulfatului

Concentrația de sare (g Na +/l)	Consum de metanol % pentru reducerea de sulfat raportat la consumul total	Kg sulfură produs per kg consum de metanol
0,2	11%	0,09
12,5	50%	0,38

Tabelul C prezintă efectul concentrației de sare asupra reducerii de sulfat, pentru un reactor conținând noroi

granular, dezvoltat într-un amestec de acetat, propionat și butiric, utilizând condiții mezofilice.

Tabelul C

Efectul concentrației de sare exprimată în Na⁺, asupra reducerii de sulfat și producerii de metan

Concentrația de sare Na (g/l)	Reducerea de sulfat % referitor până la maximum	Producția de metan % referitor până la maximum
5	100	100
7,5	100	50
10	100	25
12,5	100	10
15	55	5

Tabelul D ilustrează efectul concentrației de sodiu asupra activității sulfurogenice și metanogenice (% cu referire la maximum teoretic), într-un sistem termofilic (55°C) conținând un amestec de sulfat/sulfid și etanol.

Tabelul E prezintă efectul concentrației de sodiu asupra activității sulfurogenice și metanogenice (% cu referire la maximum teoretic), într-un sistem termofilic (55°C) conținând un amestec de sulfat/sulfid și metanol.

Tabelul D

Concentrația de sodiu (g/l)	Sulfură produsă (% referitor la maximum teoretic)	Metan produs (% referitor la maximum teoretic)
5,0	100	(nedeterminat)
7,5	70	0
10,0	55	0
12,5	50	0
15,0	50	0
20,0	50	0

Tabelul E

Concentrația de sodiu (g/l)	Sulfură produsă (% referitor la maximum teoretic)	Metan produs (% referitor la maximum teoretic)
5,0	83	88
7,5	100	88
10,0	88	88
12,5	92	88
15,0	75	nedeterminat
20,0	15	nedeterminat

Tabelul F prezintă efectul grosimii biofilmului asupra reducerii de sulfat, pentru un reactor conținând noroi

granular dezvoltat pe un amestec de acetat și de glucoză.

Tabelul F

Efectul grosimii biofilmului asupra reducerii sulfatului și producerii de metan

Diam. particulei de noroi (mm)	Reducerea de sulfat (g/g VSS pe zi)	Producerea de metan (g/g VSS pe zi)
>2	< 0,1	0,5
1 - 2	< 0,1	0,6
0,5 - 1	0,12	0,55
0,25 - 0,5	0,2	0,45
0,125 - 0,25	0,3	0,3

1 VSS reprezintă particule volatile suspendate, solide, proporția de material suspendat care nu rămâne în cenușă

după ardere.

Tabelul G însumează inhibarea printr-un număr de compuși de

clorurare, care produc o rată de inhibare de 50 sau 80 %, respectiv a activității MPB, i-SRB și c-SRB. Valorile

numerice indicate se referă la concentrația de inhibitor relevant în miligrame la litru.

Tabelul G

Inhibitor	MPB 50%	MPB 80%	i-SRB 50%	i-SRB 80%	c-SRB 50%	c-SRB 80%
Para-clorbenzil mercaptan	210	375	29	232	46	84
Clorură de paraclorbenzil	14	27	7	16	2	14
Cloroform	0,90	1,48	8,0	>100	0,7	1,4
Clorbenzen	350,6	470,7	85	620	52	176
1,2-diclorbenzen	179,4	260,2	34	118	39	116
1,2,3-triclorbenzen	94,4	119,8	58	172	37	88
2-clorfenol	410,2	515,7	105	345	78	197
2,4-diclorfenol	79,9	104,3	22	51	10	54
3-clor-5-metoxifenol	65,0	125,3	32	108	21	78

Tabelul H ilustrează efectul sulfurii influente asupra producerii de sulfură. Concentrația sulfurii influente de 400 mg/l în procedeul anaerob se realizează la temperatura de 30°C, la o valoare de pH=7,5, având concentrația de sulfat influent de 1500 mg/l, o concentrație

de metanol influent de 1250 mg/l și un timp de staționare de 5 h, într-o perioadă de 60 de zile, rezultând o creștere de 40 % a consumului de metanol, prin bacteriile reducătoare de sulfati, SRB.

Tabelul H

Sulfură în influent	Sulfură produsă	Kg sulfură produsă per kg metanol consumat
0	110 mg/l	0,09
400 mg/l	140 mg/l	0,18

Tabelul J arată activitatea anaerobă de producere a sulfurii a unui procedeu în serie, efectuat la temperatura de 30°C, la o valoare a pH-ului

de 7,5, cu o concentrație a sulfatului influent de 1500 mg/l și o concentrație în etanol influent de 1250 mg/l funcție de concentrația de sulfură inițială.

Tabelul J

Concentrație inițială sulfură (mg/l)	Activitate maximă (Mg S ⁻² /l/zi)
0	127
128	160
324	243
753	252
2013	0

Tabelul K reprezintă efectul sulfurii efluente asupra consumului de metanol. Concentrația de sulfat peste aproximativ 100 mg/l are deja ca

rezultat o eficiență ridicată de sulfură/metanol, obținând eficiența maximă la peste aproximativ 300 mg / l.

Tabelul K

Concentrație de sulfat (mg/l)	Kg sulfură produsă per kg de metanol consumat
0	0,05
80	0,09
180	0,16
400	0,20
800	0,20

În cazul tratamentului gazului de fum, procedeul conform prezentei invenții poate fi realizat într-o instalație, de exemplu, așa cum este arătată în schema din fig. 3. Conform acestei scheme, gazul de fum contaminat cu bioxid de sulf este condus prin **1** la epuratorul de gaze **2**. În acest epurator de gaze, gazul de fum este tratat cu apă de spălare în contracurent, acesta fiind adus la **3**. Gazul de fum tratat este îndepărtat prin **4** sau este tratat mai departe. Apa de spălare care conține sulfat este alimentată la linia **5** către reactorul anaerob **6**. Un donor de electroni, ca, de exemplu, etanolul este așadar adus în reactorul anaerob **6**, prin **7**. Gazul astfel format în reactor care este în esență format din bioxid de carbon CO₂ și într-o cantitate mai mică din hidrogen sulfurat H₂S, este îndepărtat prin **8** în instalația de tratament a gazelor (care nu este menționată). Efluentul anaerob a cărui concentrație de sulfat este menținută astfel între 300 mg/l și 2 g/l este alimentat prin **9** la reactorul 10aerob sau parțial aerob, la care este adus apoi aer prin **11**. Excesul de aer este îndepărtat prin **12**. Efluentul conținând sulf este adus prin **13** la rezervorul de sedimentare **14**, unde sulful este separat și îndepărtat prin **15**. Efluentul din sedimentul cu sulf este

îndepărtat prin **16** și poate fi reutilizat ca apă de spălare. O fracțiune poate fi îndepărtată prin **17** și dacă este necesar se poate suplimenta prin **18** apă pentru completare, care poate conține astfel substanțe tampon și substanțe nutritive.

Revendicări

1. Procedeul pentru îndepărtarea compușilor de sulf din apă, în care apa este supusă tratamentului anaerob cu bacterii reducătoare de sulf și/sau sulfati, cu aditie de donor de electroni, **caracterizat prin aceea că**, consumul donorului de electroni este redus prin una sau mai multe dintre următoarele operații:

a1) menținerea concentrației de sulfat în efluentul anaerob, la cel puțin 500 mg/l;

a2) menținerea concentrației de sulfat în efluentul anaerob la cel puțin 100 mg/l;

b) menținerea concentrației de sare, exprimată în echivalenți de ioni de sodiu, în mediul anaerob la cel puțin aproximativ 6 g/l în condiții mezofilice sau cel puțin 3 g/l în condiții termofilice;

c) menținerea concentrației în sulfuri din influentul anaerob la cel puțin 100 mg/l;

d) introducerea unui inhibitor în mediul de tratament anaerob, inhibitor,

care este mult mai toxic la bacterii producătoare de metan, decât la bacterii reducătoare de sulfati cu oxidare incompletă sau la bacterii reducătoare de sulfati de oxidare a compuşilor având un atom de carbon.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** grosimea biofilmului de bacterii anaerobe se menține mai mică decât 0,5 mm, de preferință prin utilizarea unei turbulențe puternice în mediu.

3. Procedeu, conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, concentrația de sulfat în efluentul anaerob este menținută la cel puțin 900 de mg/l și în special între 1 și 3 g/l.

4. Procedeu, conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, concentrația de sulfat în efluentul anaerob este menținută la cel puțin 300 de mg/l, de preferință între 0,4 și 2 g/l.

5. Procedeu, conform revendicărilor 1...3, **caracterizat prin aceea că**, concentrația de sare exprimată în echivalenți ioni de sodiu este menținută la cel puțin 7 g/l.

6. Procedeu, conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că**, conductivitatea apei în condiții mezo-filice este menținută la o valoare de cel puțin 24 mS/ centimetru.

7. Procedeu, conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că**, conductivitatea apei în condiții termofilice este menținută la o valoare de cel puțin 12 mS/ centimetru.

8. Procedeu, conform revendicărilor 1...7, **caracterizat prin aceea că**, concentrația de sulfură în influent este cuprinsă între 200 și 500 mg/l.

9. Procedeu, conform revendicărilor 1...8, **caracterizat prin aceea că** pH-ul mediului anaerob este menținut peste valoarea 7,5.

10. Procedeu, conform revendicărilor 1...9, **caracterizat prin aceea că** metanolul, etanolul, un acid organic, glucoza, amidonul sau celuloza, se utilizează ca un donator de electroni.

11. Procedeu pentru îndepărtarea compuşilor de sulf din apă, în care apa este supusă la un tratament anaerob, cu bacterii reducătoare de sulf și/sau sulfati, cu aditie de donator de electroni, **caracterizat prin aceea că**, consumul de donator de electroni este redus prin operația d) de introducere a unui compus halogenat, având un atom de carbon, ca inhibitor în mediul de tratament anaerob, într-o cantitate de 0,01...20 mg, de preferință 0,05 până la 5 mg/l de mediu de tratament, inhibitor care este mult mai toxic față de bacteriile producătoare de metan, decât față de bacteriile reducătoare de sulfat, de oxidare incompletă sau bacteriile reducătoare de sulfat oxidând compuşii având un atom de carbon, și utilizând un compus fără atomi de carbon sau un compus cu un atom de carbon, cum ar fi, de exemplu, hidrogenul, metanul, metanolul, formaldehida, acidul formic sau monoxidul de carbon, ca donator de electroni.

12. Procedeu, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că**, cloroformul este utilizat ca un inhibitor.

13. Procedeu conform revendicării 11 și 12, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde mai departe una sau mai multe din operațiile a1), a2), b) și c), conforme revendicărilor de la 1 la 10.

14. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 13, **caracterizat prin aceea că** tratamentul este efectuat la temperaturi de 40 până la 100°C, pentru cel puțin o porțiune de timp.

15. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 14, **caracterizat prin aceea că** tratamentul anaerob este efectuat în două faze, în prima fază fiind menținută o concentrație ridicată de sulfat și în cea de-a doua fază, concentrația de sulfat fiind micșorată.

16. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 15, **caracterizat prin aceea că** o porțiune din apa tratată anaerob, este recirculată.

17. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 16, **caracterizat prin**

aceea că sulfatul este îndepărtat din apă.

18. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 16, **caracterizat prin aceea că** sulfitul este îndepărtat din apă.

19. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 16, **caracterizat prin aceea că** tiosulfatul este îndepărtat din apă.

20. Procedeu, conform revendicărilor 1 ... 19, **caracterizat prin aceea că** sulfura formată este în esență oxidată la sulf elementar și sulful astfel format este îndepărtat.

21. Procedeu, conform revendicărilor 19, **caracterizat prin aceea că** sulfura este parțial oxidată cu bacterii de oxidare a sulfurii, în prezența unui deficit de oxigen.

22. Procedeu pentru tratarea unui gaz de fum conținând sulf, în care gazul de fum este spălat în contracurent cu un lichid de spălare care este regenerat, **caracterizat prin aceea că** regenerarea lichidului de spălare se efectuează aplicându-se procedeul prezentat în revendicările 1 ... 21, în care bioxidul de sulf este îndepărtat din gazele de fum, utilizând un epurator - spălător de gaze, cu capacitate mare, după care bioxidul de sulf se aduce în formă dizolvată în apa de spălare într-un reactor anaerob, bioxidul de sulf dizolvat este, în principal, sub formă de sulfit și bisulfit care sunt transformați în sulfură în reactorul biologic anaerob, sulfura astfel formată poate fi apoi oxidată la sulf elementar, de preferință într-un al doilea reactor biologic.

Președintele comisiei de examinare: **chim.Novac Maria**

Examinator: **fiz.Coliu Elena**

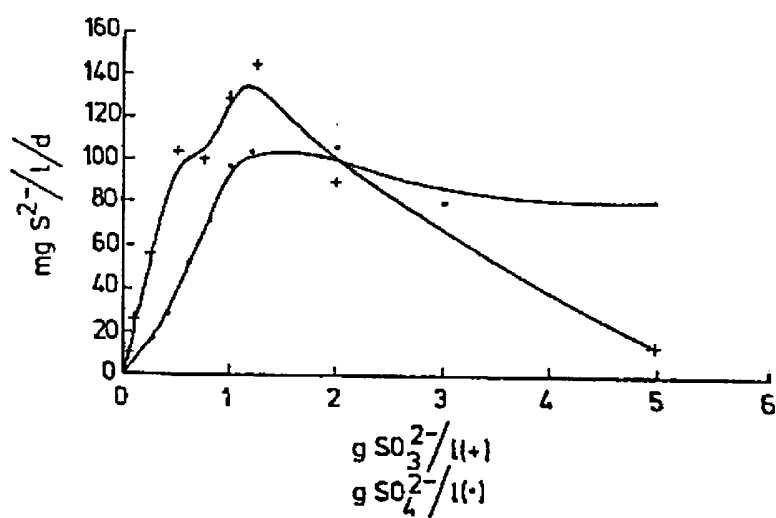


Fig. 1

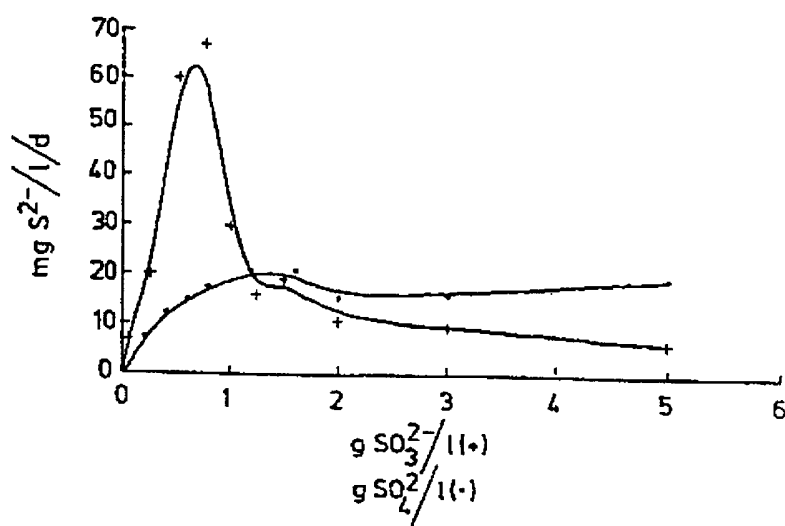


Fig. 2

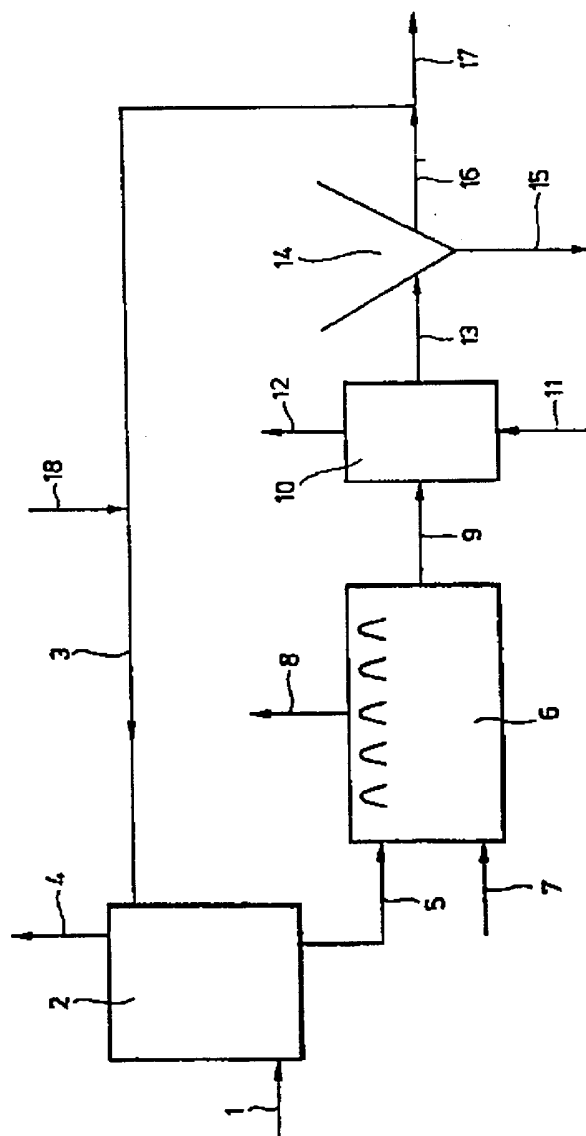


Fig. 3