



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 627 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02792
(22) A bejelentés napja: 1992. 04. 03.
(30) Elsőbbségi adatok:
91/00587 1991. 04. 04. NL
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/NL 92/00064
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/17410

(51) Int. Cl.⁶

C 02 F 3/28

B 01 D 53/00

C 01 B 17/24

(40) A közzététel napja: 1994. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 08. 28.

(72) Feltaláló:

Buisman, Cees Jan Nico, Harich (NL)

(73) Szabadalmaz:

BIOSTAR Development C.V., Balk (NL)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

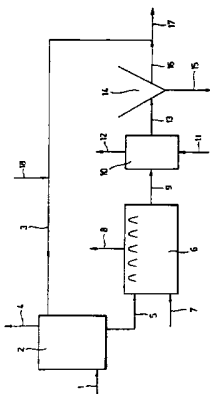
Eljárás kénvegyületek eltávolítására vízből

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás kénvegyületek eltávolítására szolgál vízből, amelynek során a vizet kén- és/vagy szulfátredukáló baktériumokkal anaerob módon kezelik, adott esetben elektrondonor vegyületek hozzáadása mellett, ahol az anaerob kezelést 2–72 000 perc időtartamig

45 °C-ot meghaladó hőmérsékleten, adott esetben 1–90 nap periódusidővel ismétlődően folytatják le.

A találmány szerinti eljárás alkalmas kéntartalmú füstgáz kezelése során a füstgáz mosófolyadékának regenerálására.



1. ÁBRA

A leírás terjedelme: 5 oldal (ezen belül 1 lap ábra)

HU 213 627 B

A találmány tárgya eljárás kénvegyületek eltávolítására vízből, amelynek során a vizet kén- és/vagy szulfátredukáló baktériumokkal anaerob módon kezeljük, adott esetben elektrondonor vegyületek hozzáadása mellett.

Kénvegyületek jelenléte vízben általában nem elfogadható. Szulfát, szulfit és tioszulfát esetén az alapvető hátrány a szennyvízcsatorna anyagának megtámadása, az eutrofizálódás és az eliszaposodás. Ezenkívül nagy mennyiségű kénvegyületet tartalmazó vízben gyakran nehézfémek is jelen vannak, amelyek toxikus jellegük miatt nemkívánatosak.

Kénvegyületeket tartalmazó szennyvizet kibocsátó iparokhoz tartoznak a viszkóz-, növényolaj-, cserző-, papír-, gumi-, nyomda- és fényképészeti ipar, továbbá a kohászat és bányászat.

Füstgázok kezelőberendezéseiből származó mosóvíz olyan típusú szennyvíz, amely kénvegyületeket, különösen csak nehézségek árán eltávolítható szulfitot tartalmaz. Erőművek és hulladékégetők füstgázai jelentős környezetszennyezést okoznak az elsavanyodást kiváltó kén-dioxid (SO_2) jelenléte miatt. Az elsavanyodás káros hatásai általánosan ismertek.

A kénvegyületek eltávolítására alkalmas eljárások általában két csoportba sorolhatók, ezek a fizikokémiai és a biológiai eljárások.

A fizikokémiai kezelés eljárásai az ioncserés eljárást és a membránszűrést (elektrodialízist és fordított ozmózist) foglalják magukban. Ezen eljárások hátrányai az okozott nagy költségek és az eljárásokkal járó nagy hulladékaromok. Füstgáz kezelése esetén általában mész vagy ammónia útján történő elnyelést használnak. Ebben az esetben nagy mennyiségű gipsz vagy ammónium-szulfát keletkezik; ezen hulladékok részben hasznosíthatók. A lehetséges felhasználás azonban különösen gipsz esetén egyre csökken, minthogy a gipszre vonatkozó minőségi igények egyre szigorodnak.

A biológiai kezelés esetén szulfátot, szulfitot és egyéb kénvegyületeket redukálnak szulfátredukáló baktériumok útján anaerob körülmények között lejátszódó műveletben, ennek során szulfid keletkezik, amely viszont elemi kénné oxidálható. Ezen eljárásnak az az előnye, hogy csupán kis mennyiségű hulladék marad vissza, minthogy a kén ismételtelen felhasználható. Hátrányként jelentkezik azonban, hogy – különösen ha az elfolyó szennyvíz csekély mennyiségű szerves anyagot tartalmaz – elektrondonor anyagokat kell adagolni annak érdekében, hogy a szulfátredukáló baktériumok (SRB) számára kellő redukációs ekvivalenst biztosítsanak. A legfontosabb elektrondonor anyagok a metanol, etanol, glükóz, hidrogén és szén-monoxid. Ezen vagy egyéb elektrondonor anyagok használata jelentősen megnöveli kén eltávolításának költségeit hulladékaromokból ezen eljárás útján.

Megállapították, hogy két vagy több szénatomot tartalmazó szerves vegyületek anaerob körülmények között hidrogén és acetát keletkezése közben bomlanak. A hidrogén elektrondonorként használható szulfát, szulfit és hasonló vegyületek redukciója során, azonban szokásos körülmények között az acetát mintegy 50%-át metánt termelő baktériumok (MPB) metánná alakítják. Szokásos körülmények között metanol ($\text{C}-1$) 90%-os mérték-

ben alakul metánná. Metán képződésének az a hátránya, hogy (a költségek növekedése mellett) további elektrondonor anyagot kell adagolni, továbbá H_2S révén szennyeződött gázáram keletkezik, amely szennyezőt mosás vagy csötokban végzett kiégetés útján el kell távolítani.

Ipari szennyvizekben lévő nehézfémek eltávolítására ismert olyan eljárás, amelyet anaerob kezelés útján lefolytatott szulfidtermeléssel kombinálnak [GWF – Wasser/Abwasser, 125, 424–426 (1984)]. A közlemény utal arra, hogy az SRB kevésbé specializálódnak meghatározott hőmérséklet-tartományokra, mint az MPB (lásd a 425. oldal baloldali oszlop utolsó bekezdés 10–13. soraiban). Az elvégzett vizsgálatok alapján levont következtésekben azonban nem utalnak arra, hogy a hőmérséklet fontos paraméter lehet ilyen típusú eljárások szempontjából.

Megállapítottuk, hogy kénvegyületeket vízből hatásonként távolíthatunk el úgy, hogy az anaerob kezelés során állandóan vagy időszakosan megnövelt hőmérsékletet alkalmazunk, amely eljárás esetén nem szükséges nagy mennyiségű elektrondonor anyag hozzáadása, minthogy metán nem vagy legfeljebb csekély mennyiségben keletkezik.

A fentieknek megfelelően a találmány eljárás kénvegyületek eltávolítására vízből, előnyösen kéntartalmú füstgáz mosófolyadékának regenerálására, amelynek során a vizet kén- és/vagy szulfátredukáló baktériumokkal anaerob módon kezeljük, adott esetben elektrondonor vegyületek hozzáadása mellett, és az anaerob kezelést 2–72 000 perc időtartamig 45°C -ot meghaladó hőmérsékleten, adott esetben 190 nap periódusidővel ismétlődően folytatjuk le.

A megnövelt hőmérsékletet alkalmazhatjuk folytonosan vagy lényegében folytonosan olyan esetekben, amikor olcsó energiaforrás áll rendelkezésre, mint például forró füstgázok és/vagy meleg mosófolyadék esetében. Alkalmas megnövelt hőmérséklet ilyenkor különösen $45\text{--}75^\circ\text{C}$, még előnyösebben $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Füstgázok kezelése esetén a mosóvízben lévő szulfit biológiai redukációjához kedvező az $50\text{--}60^\circ\text{C}$ -os, különösen az $50\text{--}55^\circ\text{C}$ -os állandó hőmérséklet.

Az anaerob kezelést előnyösen legalább időszakosan, így periodikus időközökben megnövelt hőmérsékleten folytatjuk le. A hőmérséklet periodikus növelése tekintetében $55\text{--}100^\circ\text{C}$, előnyösen $60\text{--}100^\circ\text{C}$, még előnyösebben $60\text{--}80^\circ\text{C}$ különösen alkalmas hőmérséklet. Ezért a hőmérsékletet egyetlen periódus alatt vagy ismétlődő időközökben 45°C -ot meghaladó maximális értékre növeljük. Ezen maximum értékét és ezen maximális hőmérséklet időtartamát a kezelendő kibocsátott szennyvíz, a használt mikroorganizmusok, továbbá a kezelés kívánt szintje és sebessége függvényében választhatjuk meg. Általánosságban a magasabb hőmérséklet jobb hatást eredményez. A megnövelt hőmérsékletet fenntartjuk néhány perctől vagy órától néhány napig tartó időtartamra, így egy hétre; ezután a kezelést környezeti hőmérsékleten, így $15\text{--}40^\circ\text{C}$ -on folytathatjuk néhány naptól néhány hónapig terjedő időtartamig, majd a hőmérsékletet ismét az előzőekben leírt módon növeljük.

A találmány szerinti eljárást használva az elektrondonor vegyületek hatékonysága jelentősen javul. Megállapítottuk például, hogy a megnövelt hőmérsékleten a szulfátot és szulfitot redukáló baktériumok lényegében az összes acetátot elfogyasztották, és a metántermelés megszűnt. Ennek következtében észrevehetően kevesebb elektrondonor vegyület adagolására (etanolból 30%-kal kevesebbre) volt szükség. Úgy véljük, hogy a metánt termelő baktériumok (MTB) magasabb hőmérsékleten elpusztulnak, míg a szulfátredukáló baktériumok (SRB) spórákat képeznek, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten ismét aktívvá válnak.

Az 1. táblázat rövid (1530 perc) időtartamú hőmérséklet-növelés hatását mutatja SBR (abszolút és relatív) aktivitására, tekintettel a szakaszosan lefolytatott szulfátredukcióban elektrondonor vegyületként használt acetátra és az elektrondonor vegyület hatékonyságára. A relatív aktivitás %-ban megadott adatai a 30 °C hőmérsékleten érvényes adatokhoz képest bekövetkező növekedést mutatják.

1. táblázat

Hőmérséklet (°C)	SRB aktivitás (mg S/l.h) (%)		Acetát hatásfok (%)
30	34,4	100	100
50	45,1	131	120
70	60,7	177	150
95	80,2	233	150

Füstgáz kezelése esetén egy nagy mosótorony használata útján a SO₂ eltávolítható a füstgázból, majd a mosóvízben oldott alakban betáplálható az anaerob reaktorba. Az anaerob kezelés hőmérsékletét növelhetjük úgy, hogy a mosóvizet nem hűtjük vagy akár melegíthetjük is azt. Az oldott SO₂ főleg szulfit és hidrogén-szulfit alakjában van jelen. Az anaerob biológiai reaktorban ezt a szulfitot és hidrogén-szulfitot szulfiddá alakítjuk.

A képződött szulfidot ezután egy külön reaktorban elemi kénné oxidálhatjuk. Az elemi kén különböző eljárások nyersanyagaként felhasználható.

Ezt az oxidációt előnyösen egy második biológiai reaktorban folytatjuk le. A második biológiai reaktorban az oxigén adagolását úgy szabályozzuk, hogy a szulfid főleg kénné oxidálódjon és ne szulfáttá, vagy legfeljebb csupán kis hányada oxidálódjon szulfáttá. A részleges oxidációt befolyásolhatjuk többek között azáltal, hogy a reaktorban kis mennyiségű iszapot tartunk, vagy a tartózkodási időt alacsony értékre választjuk meg. Előnyösen azonban oxigénhiányról gondoskodunk. Az oxigén mennyiségét gyorsan és egyszerűen szabályozhatjuk a kezelendő folyadékáram igényének megfelelően.

A találmány szerinti eljárást számos kénvegyülethez használhatjuk, első helyen említjük azonban, hogy az eljárás különösen alkalmas szerves szulfát és szulfit eltávolítására. További kezelhető vegyületek egyéb szerves kénvegyületek, így tiofszulfát, tetrationszulfát, elemi kén és hasonlóak. Szerves kénvegyületek, így alkán-szulfonátok, dialkil-szulfidok, dialkil-diszulfidok, merkaptánok, szulfonok, szulfoxidok, szén-diszulfid és hasonlóak szintén eltávolíthatók vízből a találmány szerinti eljárással.

A találmány szerinti eljárás terméke – ha utóoxidációt alkalmazunk – elemi kén, amely vízből könnyen eltávolítható ülepítés, szűrés, centrifugálás vagy flotálás útján, majd újra felhasználható.

A szulfid szulfidoxidáló baktériumokkal oxigénhiány mellett történő utóoxidálásához használhatjuk a 88.01009 számú holland közrebocsátási irat szerinti eljárást. Ez esetben a színtelen kénbaktériumok közül alkalmazhatók a *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Sulfolobus* és *Thermothrix*.

A találmány szerinti eljárás anaerob lépéséhez, a kénvegyületek szulfiddá történő redukálásához alkalmazható baktériumok különösen a kén- és szulfátredukáló baktériumok, így a *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, *Thermodesulfobacterium*, *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* és *Desulforomonas* nemzetség. 45 és 85 °C között különösen a *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas* és *Thermodesulfobacterium* nemzetség növekedési hőmérséklete optimális. SRB osztályozható továbbá anyagcseréje szerint: a teljesen oxidáló szulfátredukáló baktériumok (c-SRB) képesek szerves szubsztrátumot CO₂-dá redukálni, míg a nem teljesen oxidáló szulfátredukáló baktériumok (i-SRB) a szerves szubsztrátumot acetáttá oxidálják, amely már nem oxidálható tovább. Az i-SRB jelentősen (5-ször) gyorsabban szaporodik, mint a c-SRB. A megfelelő típusú baktériumok általában hozzáférhetők különböző anaerob kultúrákból, és/vagy spontán módon szaporodnak a reaktorban.

A kénvegyületek szulfiddá redukálásához elektrondonor vegyületre van szükség. Ha kevés szerves anyagot tartalmazó vagy szerves anyagtól mentes vizet kell kezelni, ilyen típusú elektrondonor vegyület hozzáadására van szükség. Az eljárás alkalmazásától függően ilyen célra használható elektrondonorok lehetnek hidrogén, szén-monoxid és szerves vegyületek, így zsírsavak, alkoholok, poliolok, cukrok, keményítők és szerves hulladékok. Előnyösen metanolt, etanolt, poliolokat, így keményítőt és olcsó glükózforrást, különösen gabonafélék áztatólévet és ecetsavat használunk. Szükség esetén nitrogén, foszfát és nyomelemek formájában tápanyagokat is adunk a kezelendő vízhez.

A találmány szerinti eljárással különböző elfolyó vizeket kezelhetünk, amelyek többek között lehetnek háztartási szennyvíz, bányaüzemekből elfolyó víz, ipari, így fotó- és nyomdaipari, fémkohászati, fonó-, bőr-, papír-, olaj- és polimeripari szennyvíz, valamint füstgázokat kezelő berendezések mosófolyadékai.

Az 1. ábra füstgáz kezelésére alkalmas berendezés sematikus rajza.

Füstgáz kezelése során kapott mosófolyadékkal a találmány szerinti eljárást lefolytathatjuk az 1. ábrán sematikus bemutatott berendezésben. A 2 mosótoronyhoz 1 gázbevezető, 3 vízbevezető és 4 gázúritó csatlakozik, az 5 vezeték pedig a 6 reaktortal kapcsolja össze. A 6 reaktorhoz csatlakozik továbbá a 7, 8 és 9 vezeték, utóbbi a 10 reaktorhoz létesít kapcsolatot. Ugyancsak a 10 reaktorhoz csatlakozik a 11 és 12 vezeték, a 13 vezeték pedig a 14 ülepítőtartállyal kapcsolja azt össze. A 14 ülepítőtartállyal kapcsolódik még a 15 és 16 vezeték, az utóbbi 3 vízbeve-

zetőre és 17 vezetékre ágazik el. A 3 vezetékbe csatlakozik be a 18 vezeték.

A találmány szerinti eljárás lefolytatása során a kén-dioxiddal szennyezett füstgázt az 1 gázbevezetőn át a 2 mosótoronyba vezetjük be. A 2 mosótoronyban a füstgázt ellenáramban kezeljük a 3 vízbevezetőn mosófolyadékként betáplált mosóvízzel. A kezelt füstgázt a 4 gázürítőn keresztül eltávolítjuk vagy tovább kezeljük. A szulfidtartalmú mosóvizet az 5 vezetéken át 6 anaerob reaktorba tápláljuk be. Az anaerob 6 reaktorba elektrondonor vegyületet, így etanolt is beadagolunk a 7 vezetéken keresztül. Az 5 vezeték vagy a 6 reaktor az ábrán fel nem tüntetett fűtőberendezéssel (hőcserélővel) van felszerelve az anaerob kezelés hőmérsékletének növelése céljából. A 6 reaktorban képződött gázt, amely lényegében CO_2 , és csak kis mennyiségben tartalmaz H_2S -t, a 8 vezetéken át ürítjük ki (az ábrán fel nem tüntetett gázkezelő berendezésbe). Az anaerob kezelés elfolyó vizét a 6 reaktorból a 9 vezetéken át aerob vagy részlegesen aerob 10 reaktorba tápláljuk be, amelyet levegővel is ellátunk a 11 légbevezetőn át. A levegő feleslegét a 12 légelvezetőn keresztül távolítjuk el. A kéntartalmú elfolyó vizet a 13 vezetéken át 14 ülepítőtartályba tápláljuk be, ahol a kén kiülepszik, és a 15 vezetéken keresztül eltávolítható. A kénülepítés elfolyó vizét a 16 vezetéken át eltávolítjuk, az mosóvízként ismételtén felhasználható. Ezen víz egy részét a 17 vezetéken át üríthetjük, és szükség esetén frissítővizet táplálhatunk be a 18 vezetéken keresztül. A frissítővíz pufferoló hatású anyagot és tápanyagokat is tartalmazhat.

A találmányt a következőkben példával szemléltetjük.

Példa

1 g/l kéntartalmú és acetát alakjában szintén 1 g/l kémiai oxigénigényű (COD) elfolyó vizet kezeltünk az 1. ábrán bemutatott berendezésben, ennek során a tartózkodási idő 4 óra volt. 30 °C-os anaerob reakcióhőmérsékleten az acetát 100%-át metánná alakítottuk, és szulfátredukció nem játszódott le. Miután a hőmérsékletet 55 °C-ra növeltük, a metánképződés lecsökkent, és egy héten keresztül elhanyagolhatóvá vált. A beadagolt acetát 95%-a most a szulfát redukciójára fordítódott. A metánképződés csupán néhány hónap múlva növekedett észrevehetően.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kénvegyületek eltávolítására vízből, előnyösen kéntartalmú füstgáz mosófolyadékanak regenerálására, amelynek során a vizet kén- és/vagy szulfátredukáló

baktériumokkal anaerob módon kezeljük, adott esetben elektrondonor vegyületek hozzáadása mellett, *azzal jellemezve*, hogy az anaerob kezelést 2–72 000 perc időtartamig 45 °C-ot meghaladó hőmérsékleten, adott esetben 1–90 nap periódusidővel ismétlődően folytatjuk le.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelést 2–72 000 perc időtartamig 50–100 °C hőmérsékleten, adott esetben 1–90 nap periódusidővel ismétlődően folytatjuk le.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelést 2–72 000 perc időtartamig 50–70 °C hőmérsékleten, adott esetben 1–90 nap periódusidővel ismétlődően folytatjuk le.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelést 2–72 000 perc időtartamig 60–100 °C hőmérsékleten, adott esetben 1–90 nap periódusidővel ismétlődően folytatjuk le.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ismétlődő, 15 perc és 7 nap közötti időszakokban megnövelt hőmérsékleten folytatjuk le.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elektrondonor vegyület hozzáadása mellett folytatjuk le.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elektrondonorként anaerob közegben acetáttá alakuló vegyületet használunk.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elektrondonorként metanolt, etanolt vagy glükózt használunk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szulfát eltávolítására folytatjuk le.

10. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szulfít eltávolítására folytatjuk le.

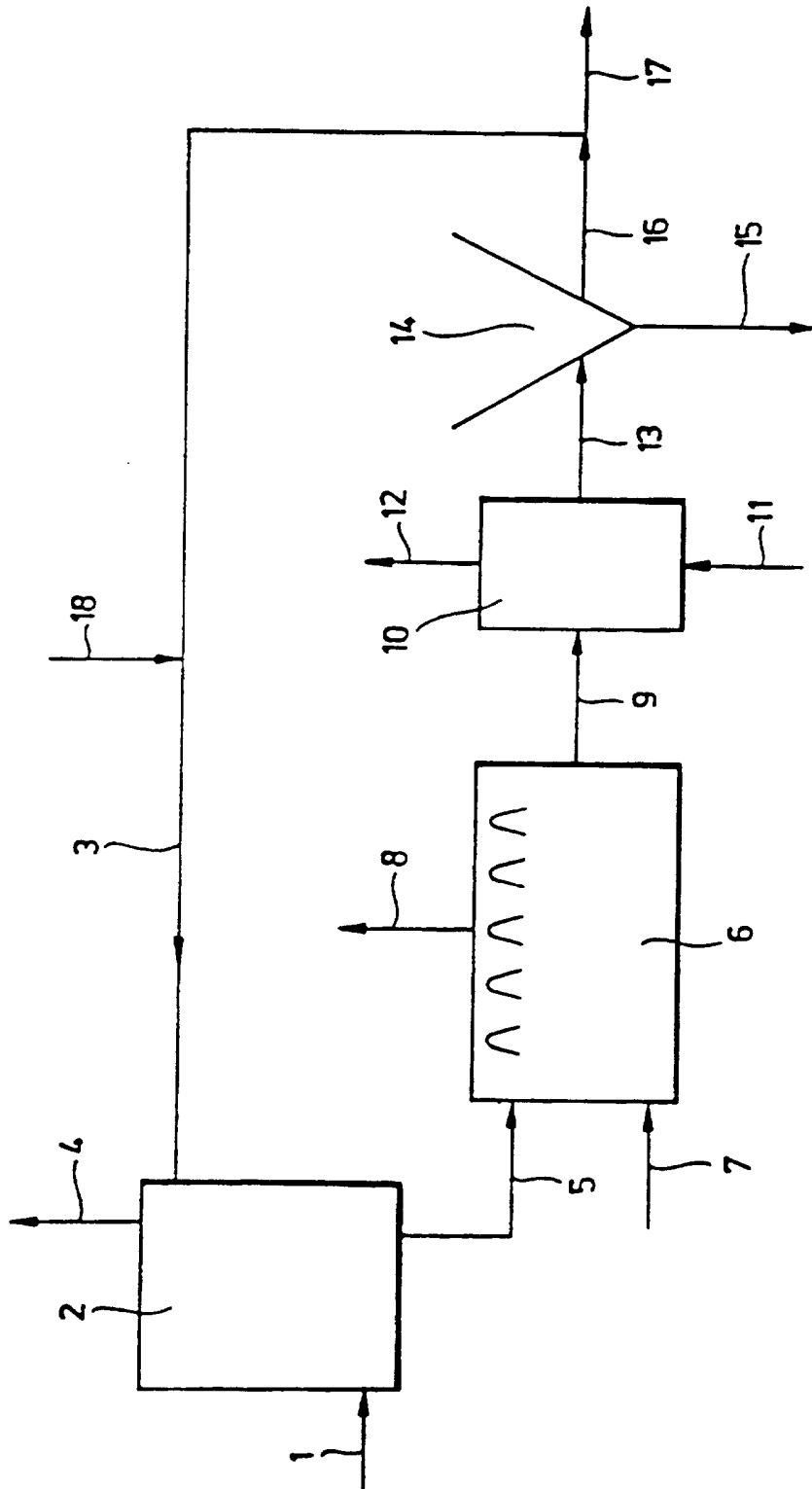
11. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tioszulfát eltávolítására folytatjuk le.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a képződött szulfidot elemi kénné oxidáljuk, és a kapott kenet eltávolítjuk.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szulfidot oxigénhiány mellett, szulfidoxidáló baktériumok útján részlegesen oxidáljuk.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kéntartalmú füstgáz mosófolyadékanak kezelésére használjuk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 50–60 °C hőmérsékleten folytatjuk le.



1. ÁBRA