



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103153879 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180036341. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 17

C02F 1/72 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C02F 1/52 (2006. 01)

12/844053 2010. 07. 27 US

C02F 1/58 (2006. 01)

C02F 9/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/040814 2011. 06. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02012/018442 EN 2012. 02. 09

(71) 申请人 泽农科技合股公司

地址 美国德拉华州

(72) 发明人 T. M. 皮克特 Y. 马 J. 森斯特加德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 徐晶 林森

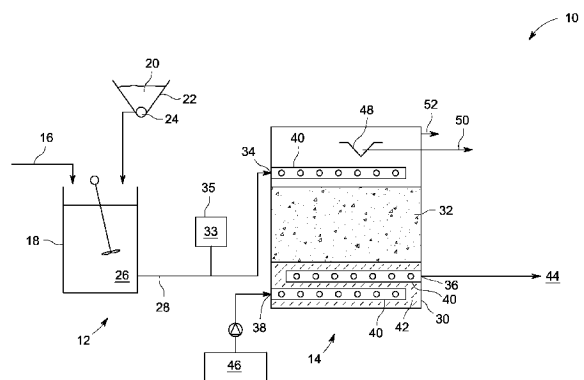
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

使用化学氧化和生物还原去除硒

(57) 摘要

使诸如硒酸盐的以还原物质形式的硒氧化以产生诸如硒酸盐或亚硒酸盐的氧化的硒物质,且随后使用生物还原方法来从氧化的硒物质除去硒。在一个实施例中,将化学氧化剂加到含有硒酸盐的废水中以产生硒酸盐和亚硒酸盐。随后将部分处理过的废水进料到含有支撑具有硒还原生物体的生物膜的固定介质的反应器中。使在硒酸盐和亚硒酸盐中的硒还原成不溶解形式的硒,诸如元素硒,其从废水中沉淀。



1. 处理含有还原的硒物质的水的方法,其包括以下步骤:
 - a) 使在所述水中的所述还原的硒物质氧化以在所述水中产生氧化的硒物质;
 - b) 在所述水中的所述氧化的硒物质经由生物还原来还原以在所述水中产生包含硒的沉淀物;和
 - c) 分离所述水与所述包含硒的沉淀物。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述还原的硒物质包括硒氰酸盐。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述氧化的硒物质包括硒酸盐和亚硒酸盐中的一种或多种。
4. 权利要求 3 的方法,其中步骤 a) 包括将化学氧化剂混合到所述水中。
5. 权利要求 3 的方法,其中所述化学氧化剂包括 NaOCl 、 KMnO_4 、 K_2FeO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 ClO_2 中的一种或多种。
6. 权利要求 5 的方法,其中步骤 b) 和 c) 包括使所述水流经含有硒还原生物体的固定膜的反应器。
7. 权利要求 6 的方法,其进一步包括向所述水中加入营养物以在与所述固定膜接触的水中产生 -50mV 或更低的氧化还原电位。
8. 处理含有还原的硒物质的水的装置,其包括:
 - a) 用于接收欲处理的水的容器;
 - b) 化学氧化剂的供应;
 - c) 用于将所述化学氧化剂混合到在所述容器中的水中的系统;和
 - d) 适合自所述容器接收水且使所述水流经介质床的反应器。

使用化学氧化和生物还原去除硒

[0001] 领域

本说明书涉及处理含有诸如硒氰酸盐的还原形式的硒的水以降低其总硒含量。

[0002] 背景

以下段落并不认可以下的任何信息为公知常识或可引述作为现有技术。

[0003] 硒是一种主要的痕量元素,但在极低浓度下变得有毒性。硒聚积在生活在硒污染的水中的植物和鱼类的体内和食用那些植物和鱼类的野生动物和人的体内。对于人类,升高的硒浓度可导致神经学损伤及头发和指甲缺损。在美国,硒的排放极限可设定在 10ppb 至 50ppb 之间。

[0004] 以硒氰酸盐 (SeCN^-) 形式的硒可存在于由炼油厂和燃煤发电站产生的废水中,其尤其包括来自自由高压注入 (HPI) 和使用综合性气化联合循环 (IGCC) 的洁净煤成套设备产生的原料的炼油厂加工油。需要允许这些工业减少在其废水中的 SeCN^- 量以符合硒排放条例的处理方法且需要保护环境不受危险性硒排放影响。

[0005] 已经在生物反应器中处理以硒酸盐和亚硒酸盐形式的硒,例如如在美国专利 6,183,644 号和国际公开案 W0 2007/012181 号中所描述且如在由 General Electric Company 销售的 ABMetABMet (II) 盐的添加剂沉淀来处理。这些方法消耗用以引起沉淀的添加剂且产生大量的废污泥。因此需要处理含有硒氰酸盐的废水的改善的方法。

[0006] 概述

以下概述用以为读者介绍本说明书,而不是限定任何发明。

[0007] 本文描述的装置和方法可用来减少含有诸如硒氰酸盐的还原的硒物质的水的总硒含量。简要地讲,使还原的硒物质氧化以产生氧化的硒物质(主要是硒酸盐或亚硒酸盐)且随后使用生物还原方法来从氧化的硒物质中除去硒。水中的硒浓度减小,优选减小至低于排放条例的极限。

[0008] 在一种例示性方法中,将化学氧化剂加到含有硒氰酸盐的废水中。所述氧化剂例如可为 NaOCl 、 KMnO_4 、 K_2FeO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 ClO_2 。产生硒酸盐 (SeO_4^{2-})、亚硒酸盐 (SeO_3^{2-}) 或其混合物。随后将部分处理过的废水进料到含有支撑具有硒还原生物体的生物膜的固定介质的反应器中。在该反应器中,使在硒酸盐和亚硒酸盐中的硒还原成不溶解形式的硒,诸如元素硒,其从该废水中沉淀。沉淀的硒保留在该反应器中直至被例如通过定期冲洗反应器和收集排放物而除去。

[0009] 对于本领域的普通技术人员,在复阅本说明书的具体实施例的以下描述后将显而易见本说明书的其他方面和特征。

[0010] 附图简述

在此包括的附图用于说明本说明书的制品、方法和装置的各种实施例且并非想要以任何方式限制其所教导的范围。在附图中:

图 1 为用于从水中除去硒的处理系统的示意性代表。

[0011] 详述

下文将描述各种装置或方法以提供各项所要求保护的发明的实施方案的实施例。下

文描述的实施方案不限制任一项所要求保护的发明且任一项所要求保护的发明都可涵盖下文没有描述的方法或装置。所要求保护的发明不限于具有下文描述的任一种装置或方法的所有特征的装置或方法或不限于下文描述的多种或所有装置共有的特征。有可能下文描述的装置或方法不是任一项所要求保护的发明的实施方案。在未在本文件中要求保护的下文描述的装置或方法中公开的任何发明可为另一受保护文件例如继续专利申请的主题，且本申请人、发明人或所有者并非想要通过在本文件中的公开内容放弃 (abandon)、放弃 (disclaim) 或奉献给公众任何这样的发明。

[0012] 图 1 表示在生物处理区 14 上游具有预处理区 12 的处理系统 10。处理系统 10 可用来减小含有诸如硒酸盐的还原的硒物质的水的总硒含量。在所述预处理区中，使所述还原的硒物质氧化以产生氧化的硒物质 (硒酸盐或亚硒酸盐)。在所述下游生物处理区中，使用生物还原方法来从氧化的硒物质中除去硒。所得排出物具有减小的总硒浓度，优选低于排放条例极限。虽然表示为通常的两级系统，但系统 10 的元件和相应工艺步骤可与其他系统元件或工艺步骤整合以从废水中除去其他污染物。

[0013] 可为来自炼油厂或燃煤电厂的废水的进料 16 流入预处理区 12 的混合槽 18 中。进料 16 含有还原的硒物质，诸如硒酸盐。视来源而定，进料 16 可含有 100ppb 或更多或者 1000ppb 或更多的硒酸盐。化学氧化剂 20 通过计量泵 24 从料斗 22 进料到槽 18 中。氧化剂 20 例如可为 NaOCl 、 KMnO_4 、 K_2FeO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 ClO_2 。这些氧化剂中的一种或多种如 NaOCl 或 ClO_2 可为了安全和降低成本而使用市售的就地产生系统就地产生。

[0014] 混合槽 18 作为混合进料 16 与氧化剂的完全搅拌槽式反应器 (completely stirred tank reactor, CSTR) 操作。在槽 18 中的平均滞留时间可为 10-30 分钟。或者，氧化剂 20 可使用任选具有用以提供增加的反应时间的存储槽的在线混合器混合到进料 16 的流动流中。

[0015] 氧化剂 20 与槽 18 中的硒酸盐反应以形成氧化的硒物质，诸如硒酸盐 (SeO_4^{2-}) 和亚硒酸盐 (SeO_3^{2-})。预处理过的排出物 26 经由传输管 28 离开槽 18。预处理过的排出物 26 优选含有小于最大容许排放浓度的以硒酸盐形式的硒。例如，预处理过的排出物 26 可具有小于 50ppb 的硒酸盐或小于 10ppb 的硒酸盐。在预处理过的排出物 26 中的剩余硒主要以氧化的硒物质形式。

[0016] 例如，将在 50-500mg/L 范围内的 NaOCl 加到 1 升含有 SeCN^- 的水中。将该水混合且在混合的同时让其反应 10-30 分钟。随后对该水取样以便进行硒物种分析。两个试验的结果示于下表 1 中。在图表中的“ND”指示在所应用的稀释度下没有检测到指定的化学物质。结果表明在该水中所包含的基本上所有的硒都已经由 SeCN^- 转化成包括 Se(IV) 和 Se(VI) 的其他硒物质。

表 1

	SeCN ⁻ , ppb	Se(IV), ppb	Se(VI), ppb
试验 1			
原始水	120	16.3	ND < 4.7
氧化的水	ND < 3.2	118	ND < 1.8
试验 2			
原始水	1410	471	4.7
氧化的水	ND < 2.0	393	1740

[0017] 预处理过的排出物 26 经传输管 28 流到生物处理区 14。生物处理区 14 包括支撑主要为兼性厌氧菌的硒还原生物体群的反应容器 30。所述生物体可位于介质床 32 上的固定生物膜中。所示的反应容器 30 构造成简单的固定介质单级向下活塞流反应器。任选地反应容器 30 可构造成向上流动且也可使用多级反应器。可使用其他类型的反应器,包括其他类型的固定膜式反应器。例如,反应容器 30 可为移动床反应器或流化床反应器。用于生物处理区 14 的合适的市售系统为由 GE Water and Process Technologies 得到的 ABMet

[0018] 在所示的反应容器 30 中,介质床 32 提供微生物群将在其上生长并保留在反应容器内的场所。活性炭可作为所述介质使用且提供可用于微生物生长的大表面积。所述活性炭可以颗粒活性炭 (GAC) 或粒化活性炭形式。可使用其他介质,例如聚合纤维、碎石、浮石、砂子、塑料介质或砾石。

[0019] 反应容器 30 具有上口 34、下口 36 和反洗口 38,其各自可连接到分配系统 40,例如一个或多个有孔的水平管。聚集物 42 可在床 32 下面围绕分配系统 40 安置以帮助流动分布,同时也防止介质穿过分配系统 40。

[0020] 在正常操作期间,预处理过的排出物 26 经由上口 34 进入反应容器 30 且向下流经介质 32。处理过的排出物 44 经由下口 36 离开反应容器。如果使用向上流动,则在正常向上流动条件下的向上流动速度可维持在约 5ft/hr,其远远低于介质的沉降速率,对于活性炭来讲,沉降速率为约 160ft/hr。在穿过介质床 32 的同时,通过生物还原氧化的硒物质为元素硒而从废水中除去硒。该方法和相关信息的进一步描述提供在下文和美国专利 6,183,644 号及国际公开案 W0 2007/012181 号中,这两个专利的全文都通过引用结合到本文中。

[0021] 硒还原生物体天然存在且可随着处理系统 10 操作经由它们自己的作用随时间而填充 (populate) 反应容器 30。然而,反应容器 30 可通过用已经分离并单独生长的适当生物体的培养物接种反应容器 30 而被更快地填充。已经证明能够将氧化的硒还原成元素形式的微生物包括假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、希瓦氏菌属 (*Shewanella*)、产碱杆菌属 (*Alcaligenes*) 的微生物。在成套设备启动时,可供应微生物的种子培养物以接种床 32。在用所要的微生物培养物接种之后,反应容器 30 可以再循环模式操作几天以允许微生物附着,同时将营养素加到反应容器 30 中。在接种之后,可引入常规进料流。

[0022] 除非进料水 16 含有其他合适的物质,否则在系统 10 的操作期间应该将营养素 33 加到反应容器 30 中。在所示的系统 10 中,营养素 33 从反应容器 30 上游的营养素槽 35 加

到预处理过的排出物 26 中。营养素 33 提供碳和能量源以支持微生物在反应容器 30 中的生长和新陈代谢。可使用基于糖蜜的营养素混合物。可选择营养素 33 以在与进料混合时提供例如 100:10:1 的碳:氮:磷比 (CNP)。营养素 33 可例如以 0.2-0.4 加仑营养素 /1000 加仑进料水 16 的速率供应。任选地该基本混合物可补充有微量营养素及其他组分以促进目标微生物群的稳定生长。

[0023] 在反应容器 30 中的微生物使预处理过的排出物 26 中的硒从氧化态还原到元素形式。元素硒以在微生物中且围绕微生物的稳定的颗粒纳米球形式从废水中沉淀。因为微生物附着于介质,所以硒同样保留在介质床 32 中,直至通过下文将进一步描述的冲洗方法除去。

[0024] 所述微生物通常在厌氧条件下操作。在通常的活塞流状况下,通过介质床 32 时产生氧化还原作用梯度。如果需要,该梯度可通过在介质床 32 中调节营养素 32 加入速率或液压保留时间 (HRT) 或两者来控制。通常,HRT 可在设计阶段通过针对预期的进料流介质选择床 32 的尺寸,例如通过改变介质床 32 的尺寸或串联或并联的介质床 32 的数目而改变。所述 HRT 可例如在 0.5 小时-12 小时范围内。营养素 32 的加入速率可在构造系统 10 并操作之后改变,以调节氧化还原作用梯度以在稳定的进料 16 流动条件下提供较好的性能或说明进料 16 的流速或组成的变化。较高水平的营养素添加将驱使氧化还原作用降低;减少营养素添加将导致氧化还原水平升高。任选地营养素 32 可加在介质床 32 内或加在多个介质床 32 之间。在介质床 32 的至少一部分中用以还原硒的氧化还原电位 (ORP) 可为 -50mV 至 -200mV。可在口 34、36 中的一个或两个附近或在介质床 32 中或在两者处使用 ORP 传感器(未示出)以帮助控制系统 10 以使得处理过的排出物 44 的 ORP 为 -50mV 或更低且处理过的排出物 44 具有低于所要或规定的排放极限的总硒浓度。

[0025] 在操作期间在反应容器 30 中可产生一些气体。这些气体收集在反应容器的顶部空间中。可使用气体出口 52 来将这些气体释放大气中或收集它们以便进一步处理。

[0026] 随着元素硒和可能的其他固体聚积在介质床 32 中,介质床 32 两端的压降将增加。在选定的时间间隔或压降设定点,将反洗水 46 泵送到反洗口 38 中以冲洗或反洗介质床 32。反洗水 46 可为进料水或优选不会损害微生物的其他水。在反洗期间的向上速度可为约 80 ft/hr 或在将活性炭流化床系统中使用但低于介质粒子的沉降速率的范围内。

[0027] 在冲洗期间施用的向上速度可引起介质床 32 向上膨胀高达 30%。向上分配系统 40 如果位于床膨胀区,则可具有小孔或被筛覆盖以阻止介质进入,且口 34、36 在冲洗期间可关闭。在反洗期间,附着到介质上的过度生长生物质和已经从水中除去的固体(包括硒纳米球)夹带在反洗水 46 中。反洗水 46 和夹带的固体经由位于预期介质膨胀区之上且连接到反洗排出物线路 50 的槽 48 除去。

[0028] 冲洗可能需要每两周一次至每年仅几次,例如一月一次。冲洗可用时例如 30 分钟。可将用过的反洗水 46 送到诸如澄清器的液体/固体分离设备。可将清洁的反洗水 46 送到系统 10 的头部或送到另一水处理厂。可将来自澄清器的污泥脱水并送到毒性污泥处置系统或进一步加工以提取元素硒以便安全处置或在工业中使用。虽然产生了一些污泥,但相对于例如硒处理的铁沉淀法来讲,污泥量大大减小。

[0029] 系统 10 和上述方法用以提供硒处理方法和装置的实施例且并非限制或限定任一项所要求保护的发明。在以下权利要求书中限定的发明的范围内可使用其他处理系统或方

法。

[0030] 虽然上述描述提供了一种或多种方法或装置的实施例,但是应该理解,其他方法或装置可在随附权利要求书的范围内。

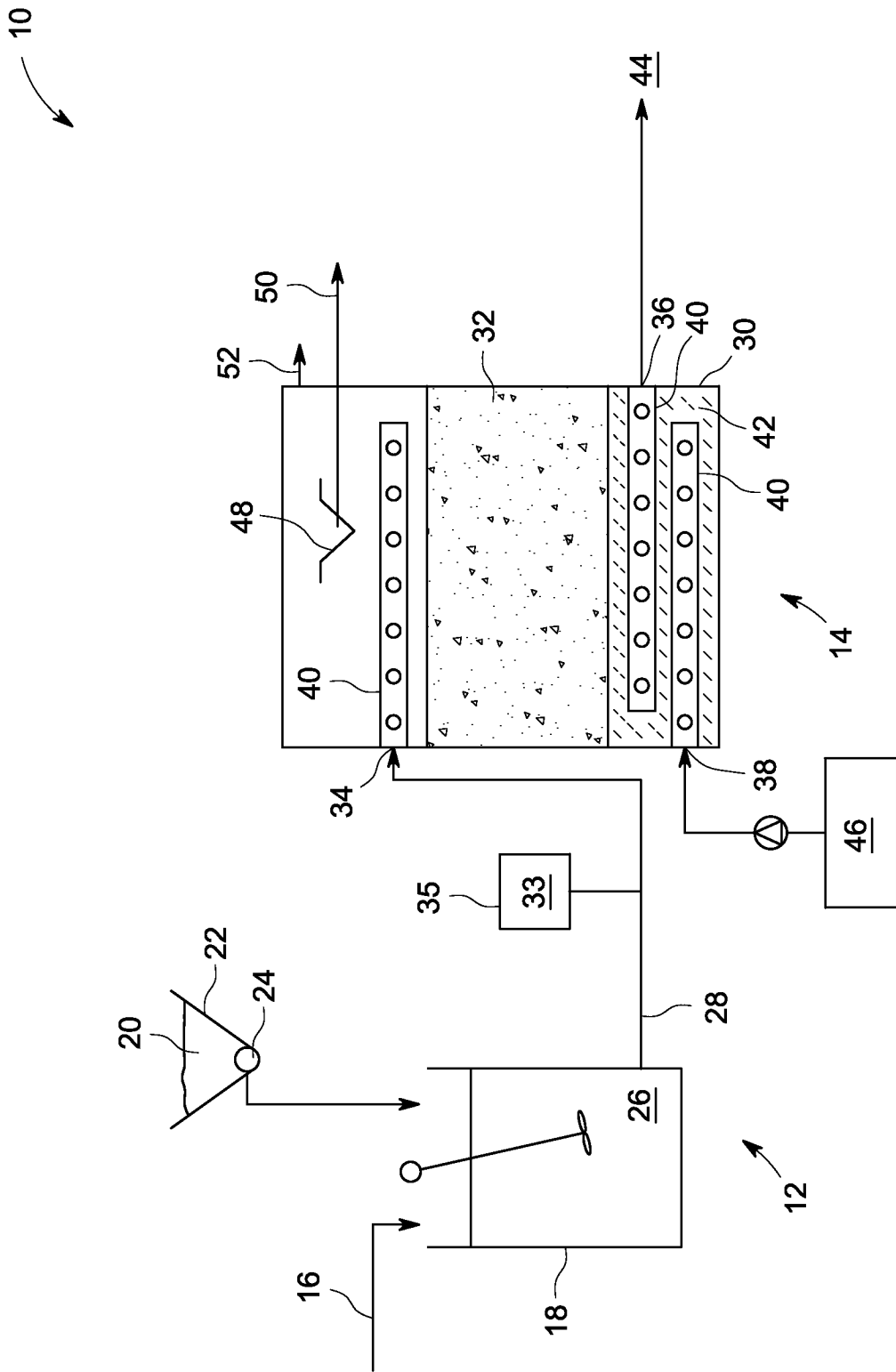


图 1