



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683087 B

(45)授权公告日 2017. 12. 19

(21)申请号 201480053602.1

(22)申请日 2014.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683087 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
13186184.1 2013.09.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/NL2014/050660 2014.09.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/047091 EN 2015.04.02

(73)专利权人 巴格知识产权有限公司

地址 荷兰巴尔克

(72)发明人 E·范·兹艾斯恩 A·J·乔娜
S·H·J·韦林格 H·迪杰克曼

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 宋合成

(51)Int.Cl.
C01B 17/05(2006.01)
C01B 17/06(2006.01)
B01D 53/84(2006.01)
C02F 3/34(2006.01)
C02F 3/22(2006.01)

审查员 姚星

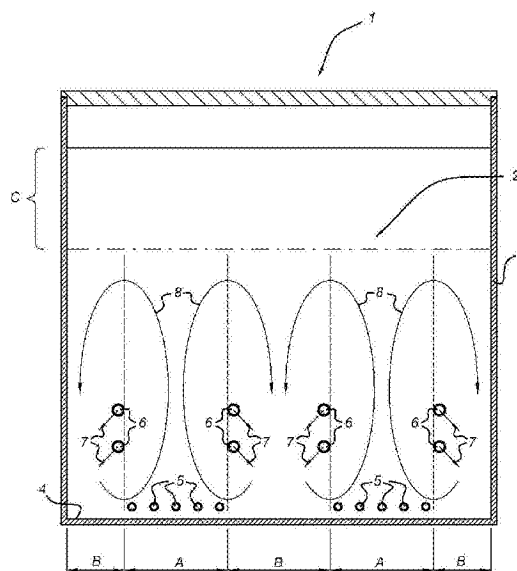
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

用于将硫化物从水溶液中除去的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法,其中在反应器中在氧的存在下使所述水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫,该方法包括:a)提供包括硫化物的水溶液;b)向含有水介质中硫化物-氧化细菌的反应器提供含有分子氧的气体,以在水介质中创建一个或多个充气区域和一个或多个非充气区域,其中充气区域中具有向上液体流,非充气区域中具有向下液体流;c)通过在一个或多个非充气区域中注入原料流向反应器提供包括硫化物的水溶液的原料流,其中不通过垂直延伸的反应器内部装置将一个或多个充气区域与一个或多个非充气区域分开。本发明还涉及一种采用该方法用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法以及涉及一种适用于该方法中的反应器。



1. 一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法,其中在反应器中在氧的存在下使所述水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫,所述方法包括:

a) 提供所述包括硫化物的水溶液;

b) 向含有水介质中所述硫化物-氧化细菌的所述反应器提供含有分子氧的气体,以在所述水介质中创建一个或多个充气区域和一个或多个非充气区域,其中所述充气区域中具有向上液体流,所述非充气区域中具有向下液体流;

c) 通过在所述一个或多个非充气区域中注入原料流而向所述反应器提供所述包括硫化物的水溶液的所述原料流,

其中不通过垂直延伸的反应器内部装置将所述一个或多个充气区域与所述一个或多个非充气区域分开。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中通过位于所述反应器下部中的用于提供含有分子氧的气体的装置提供所述含有分子氧的气体来创建所述一个或多个充气区域和所述一个或多个非充气区域,其中仅向所述反应器的所述下部的部分横截面提供所述含有分子氧的气体。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述用于提供含有分子氧的气体的所述装置包括一个或多个充气管。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在向所述反应器提供所述含有分子氧的气体的的高度的上方的高度将所述包括硫化物的水溶液注入所述一个或多个非充气区域。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中沿远离最近的充气区域的方向将所述包括硫化物的水溶液注入所述一个或多个非充气区域。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述含有分子氧的气体为空气或贫氧空气。

7. 一种用于在含有水介质中硫化物-氧化细菌的反应器中将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去以将硫化物氧化成元素硫的方法,所述方法包括:

a) 提供所述包括硫化物的水溶液的原料流;

b) 向所述反应器的下部中的部分横截面提供含有分子氧的气体从而在充气部分上方的所述水介质中创建充气区域并在非充气部分上方的所述水介质中创建非充气区域,其中所述充气区域中具有向上液体流,所述非充气区域中具有向下液体流;

c) 在对所述反应器进行充气的高度上方沿远离最近的充气区域的方向将所述包括硫化物的原料流注入一个或多个所述非充气区域;

d) 将液体从所述反应器中排出;和

e) 将元素硫和任选的菌泥从排出的液体中分离。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述水溶液具有在0.1g/L至6g/L范围内的硫化物浓度。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述反应器具有反应器高度和反应器直径且其中所述反应器的高度与直径的比在0.5至1.8的范围内。

10. 根据权利要求7或8所述的方法,其中以0.8至4cm/s范围内的表观速度向所述反应器提供所述含有分子氧的气体。

11. 一种用于对包括硫化物的气体流进行纯化的方法,所述方法包括以下步骤:

A) 使所述包括硫化化合物的气体流与水溶液接触, 其中将硫化化合物溶解以得到经过纯化的气体流和包括硫化物的水溶液;

B) 根据前述权利要求中任一项所述的方法通过在反应器中在氧的存在下使所述水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫从而将硫化物从步骤A) 中得到的所述包括硫化物的水溶液中除去;

C) 将元素硫从所述水溶液分离以得到硫淤浆和经过分离的水溶液; 和

D) 将所述经过分离的水溶液回收至步骤A)。

12. 一种适合用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法的反应器, 所述反应器为垂直延伸的圆柱形反应器并且包括:

- 没有内部垂直隔离墙的反应区域;

- 位于所述反应区域的下部用于提供含有分子氧的气体的装置, 其中仅所述反应区域的所述下部的部分横截面设有所述用于提供含有分子氧的气体的装置, 以使提供给至所述下部的气体的向上运动产生:

气体提供区域上方的充气垂直区域中的向上液体流; 和

没有气体提供区域上方的非充气垂直区域中的向下液体流,

其中创建出由具有向上液体流的充气垂直区域分开的至少三个不同的具有向下液体流的非充气垂直区域;

- 用于将所述包括硫化物的水溶液注入所述反应区域的装置, 所述装置位于各个非充气垂直区域中以使得注入沿远离最近的充气垂直区域的方向进行; 和

- 用于将所述水溶液从所述反应器的上部排出的溢流装置。

13. 根据权利要求12所述的反应器, 其中所述用于提供含有分子氧的气体的装置为充气管的栅格。

14. 根据权利要求13所述的反应器, 其中所述充气管的栅格包括分组的充气管的第一区域和没有充气管的第二区域, 其中所述第一区域和第二区域在所述栅格上方交替分布。

用于将硫化物从水溶液中除去的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法,其中在反应器中在氧的存在下使所述水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫。

背景技术

[0002] 众所周知,通过用含水洗涤液(例如碳酸钠或碳酸钾的溶液)对吸收塔中的气体流进行净化将硫化合物(如硫化氢、硫氧化物、二硫化碳和低级烷基硫醇类)从气体流中除去。由此,任选地在将溶解的硫氧化物还原成硫化物之后,得到经过纯化的气体流和载有硫化物的洗涤液。

[0003] 在W092/10270公开了一种方法,其中在反应器中在氧的存在下使对含硫气体流出物进行净化而得到的含有硫化物的水溶液经过硫-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫和氢氧化物。

[0004] 在W094/29227公开了一种方法,用于在气升式环流反应器中用硫化物-氧化细菌将硫化物氧化成元素硫,通过含氧气体流来维持垂直循环。

[0005] 在用于对硫化物进行生物氧化的方法中,使不需要的硫酸盐产物最小化并使所需要的元素硫产物最大化是重要的。已知的是通过控制氧供给可以促进元素硫相对于硫酸盐的形成。

[0006] 在W098/04503中公开了一种方法,用于在含有硫-氧化细菌的需氧反应器中对包括硫化物的废碱液进行生物处理,其中对反应器中的氧化还原电位进行控制。在W098/04503的方法中,通过将氧化介质的氧化还原电位调节低于-300mV的值来对硫化物氧化反应进行控制,即相对于形成硫酸盐促进形成元素硫。

[0007] 在对水溶液进行细菌处理的领域之外,W001/27042具体地涉及对含有固体颗粒的工艺流体进行处理。在W001/27042中描述了一种装置,该装置含有具有至少两个内部区域的处理腔室,其中将气泡入口和流体入口管和流体出口管布置成使工艺流体沿腔室的长度以相反的方向(顺时针对逆时针)遵循循环(螺旋)路径。将驱使循环的气泡入口布置成多列以在两个相反循环的区域之间创建气泡“帷幕”,以使工艺流体在其通过容器时必须横穿气泡帷幕,从而任何相对致密的固体颗粒在通过气泡帷幕时会遇到显著降低的浮力从而落入布置在气泡入口列之间的固体收集区。

[0008] 本领域需要通过进一步控制氧化反应的采用硫化物-氧化细菌对用于对硫化物进行氧化的方法进行改进,特别是需要避免不需要的非生物反应,如由于反应器中局部高浓度的硫化物而形成硫代硫酸盐。

发明内容

[0009] 现在已经发现,通过在含有水相反应介质中硫化物-氧化细菌且不包括垂直延伸隔离墙的反应区域中创建充气区域和非充气区域并通过在非充气区域注入含有硫化物的原料流,明显提高了在用于通过硫化物-氧化细菌对硫化物进行氧化的方法中相对于硫酸

盐的形成的元素硫的形成。已经发现,通过由此创建的不需要通过垂直延伸的反应器内部装置将彼此分开的非充气区域和充气区域,水介质得以充分循环以快速对进入反应器的硫化物浓度进行稀释。因此,反应介质中的硫化物浓度足够低以使不需要的硫酸盐的形成最小化。

[0010] 因此,本发明涉及一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法,其中在反应器中在氧的存在下使水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫,该方法包括:

[0011] a) 提供包括硫化物的水溶液;

[0012] b) 向含有水介质中硫化物-氧化细菌的反应器提供含有分子氧的气体,以在水介质中创建一个或多个充气区域和一个或多个非充气区域,其中充气区域中具有向上液体流,非充气区域中具有向下液体流;

[0013] c) 通过在一个或多个非充气区域中注入水溶液而向反应器提供包括硫化物的水溶液,

[0014] 其中不通过垂直延伸的反应器内部装置将一个或多个充气区域与一个或多个非充气区域分开。

[0015] 以替代的但是等同的措辞来说,本发明涉及一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法,其中在反应器中在氧的存在下使水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫,该方法包括:

[0016] a) 提供包括硫化物的水溶液;

[0017] b) 仅在反应器的部分横截面的下部提供含氧气体,以在水介质中创建一个或多个充气区域和一个或多个非充气区域,所述充气区域位于提供有含氧气体的所述部分的上方,其中充气区域中具有向上液体流,非充气区域中具有向下液体流;

[0018] c) 在高于所述下部的的位置处,将包括硫化物的水溶液仅提供至一个或多个充气区域内。

[0019] 根据本发明的方法的优点在于不需要混合器以用反应器中的水介质对入口流的水溶液进行快速稀释。使反应器运转,由此作为通过向反应区域的经过仔细选择的区域提供空气或另一种包括分子氧的气体而形成的向上流动或向下流动的结果而使水介质得以循环。

[0020] 将包括硫化物的水溶液注入非充气区域是本发明独特的方面。将包括硫化物的水溶液注入该非充气区域的好处在于,在进入充气区域之前对硫化物进行强烈稀释降低了不需要的副产物的形成并增加了硫的形成。即使在采用不刻意向其提供空气的下行管的现有技术系统中(参见诸如对比实施例2),也无法创建如本发明中的用于注入包括硫化物的水溶液的非充气区域。

[0021] 在本发明的方法中,不需要用于将充气区域和非充气区域分开的遍布反应器的垂直高度的主要部分固定反应器内部装置(如下行管或垂直分隔墙)来创建产生反应介质的向上和向下流的充气区域和非充气区域。

[0022] 在本发明的上下文中,优选地将术语“不通过垂直延伸的反应器内部装置与一个或多个非充气区域分开”理解为是指没有用于将一个或多个充气区域与一个或多个非充气区域分开的装置,而该装置垂直延伸或仅存在于位于将包括硫化物的水溶液注入反应器的

高度上方的反应器的区域中。因此,本发明的方法优选地不排除限制高度的反应器内部装置的存在,如位于高度不超过将包括硫化物的水溶液注入反应器的高度的反应器的下部的垂直挡板。

[0023] 如果存在该限制高度的反应器内部装置,优选的是各个该内部装置遍布小于反应器高度(从非充气区域的低端来看)的50%,更优选地小于40%,甚至更优选地小于30%,再甚至更优选地小于20%,最优选地小于10%。

[0024] 已经发现在根据本发明的方法中,比在具有用于将充气区域和非充气区域分开的垂直隔离墙的反应器中更快地实现了对入口硫化物的稀释。

[0025] 本发明的方法通常还包括将液体从反应器中排出的步骤d)和将元素硫与任选地菌泥从排出的液体中分离的步骤e)。诸如通过在反应器液体的上液面处的溢流装置将液体优选地从反应器的上部排出。优选地该溢流装置位于相对不动的位置,即临近反应器的非充气区域,而不是反应器的充气区域。可以将对元素硫(和可能的细菌质)进行分离而产生的液体进一步进行处理,和/或作为工艺流体进行处置或再利用。如本领域已知的,可以对元素硫进行稳定化用于生产肥料或用于生产硫酸。

[0026] 可以将根据本发明的方法适当地应用于将硫化物(作为本身直接产生的或作为诸如对硫酸盐和/或含有亚硫酸盐的流出物进行厌氧处理的结果)从任何含有大量硫化物的水溶液中除去。

[0027] 本发明的方法特别适合对用作用于将硫化合物(特别是硫化氢)从气流中除去的吸收液的水溶液进行脱硫。

[0028] 因此,本发明还涉及一种用于对包括硫化合物的气体流进行纯化的方法,该方法包括以下步骤:

[0029] A) 使包括硫化合物的气体流与水溶液接触,其中将硫化合物溶解以得到经过纯化的气体流和包括硫化物的水溶液;

[0030] B) 通过根据以上限定的方法在反应器中在氧的存在下使水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫从而将硫化物从步骤A)中得到的包括硫化物的水溶液中除去;

[0031] C) 将元素硫从水溶液分离以得到硫淤浆和经过分离的水溶液;和

[0032] D) 将经过分离的水溶液回收至步骤A)。

[0033] 在本发明的优选的实施方式中,在具有反应区域而没有垂直隔离墙并包括用于在反应区域的下部提供含有分子氧的气体的装置的新型反应器中进行根据本发明的用于将硫化物从水溶液中除去的方法,其中反应区域只有部分横截面具有该装置。此外,在反应区域中,在高于所述下部并且不具有用于提供含有气体的装置的部分横截面上方的位置处存在含有硫化物的水溶液的注入点。

[0034] 因此,另一方面,本发明涉及一种用于将硫化物从包括硫化物的水溶液中除去的方法的反应器,其中在氧的存在下使水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫,该反应器包括:

[0035] -没有垂直隔离墙的反应区域;

[0036] -位于反应区域的下部用于提供分子氧的装置,其中仅有反应区域的下部的部分横截面设有用于提供含有分子氧的气体的装置;和

[0037] 一用于将包括硫化物的水溶液注入反应区域的装置,该装置位于所述下部上方的反应区域的部分内且位于不设有用于提供含有分子氧的气体的装置的所述下部的部分横截面上方的位置。

[0038] 如上所述,将“没有垂直隔离墙的反应区域”优选地理解为是指在位于用于将包括硫化物的水溶液注入反应区域的装置的位置上方的反应区域的部分中至少不具有用于将充气区域与非充气区域分开的垂直反应器内部装置的反应器。优选地,在反应区域的整个高度基本上不存在或不在于将充气区域与非充气区域分开的垂直反应器内部装置。因此,如果反应区域中存在任何用于将充气区域与非充气区域分开的反应器内部装置,优选的是,它们各自遍布小于反应区域的高度(从非充气区域的下端来看)的50%,更优选地小于40%,甚至更优选地小于30%,再甚至更优选地小于20%,最优选地小于10%。

附图说明

[0039] 图1示意性地示出了可以用于根据本发明的方法中的反应器的中纵剖面,示出了用于在反应器内部供气和用于在反应器内部提供包括硫化物的水性原料流的装置的结构。

[0040] 图2a、2b和2c示出了反应器中用于模拟实验1(对比)、模拟实验2(对比)和模拟实验3(根据本发明)的三个不同高度处的作为时间函数的硫化物浓度。

具体实施方式

[0041] 在根据本发明的方法中,在反应器中在氧的存在下使包括硫化物的水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫。

[0042] 反应器含有水反应介质(通常为待处理的水溶液)中的硫化物-氧化细菌。水介质优选地具有7至10范围内的pH且可以包括作为硫化物-氧化细菌的营养物的痕量化合物,如铁、铜或锌。向反应器提供含有分子氧的气体和水溶液的原料流。将含有分子氧的气体以这样的方式提供到反应器,该方式为以在水介质中创建一个或多个充气区域和一个或多个非充气区域,其中充气区域中具有向上液体流,且非充气区域中具有向下液体流。在根据本发明的方法中,不通过垂直延伸的反应器内部装置将一个或多个充气区域与一个或多个非充气区域分开,如以在包括所谓的下行管和上升管的反应器中的情况为例。

[0043] 本文中提及的反应介质中的充气区是指具有含有分子氧的气体的向上流和作为结果的液体反应介质的时均向上流的区域。本文中提及的非充气区是指无含有分子氧的气体的向上流并具有作为充气区域中向上液体流结果的向上流的液体反应介质的时均向下流的区域。

[0044] 通过仔细选择向反应器供气的位置或另一个含有分子氧的气体的位置可以例如实现在反应器中创建这样的无垂直隔离墙区域。在优选的实施方式中,其可以通过用于提供含有气体的装置(如例如位于反应器的下部的充气管、充气盘或充气板、或充气扩散器)提供含有分子氧的气体而得以实现。用于提供含有气体的装置位于下部中这样的位置以使仅向反应器的下部的部分横截面提供含有分子氧的气体。因此,提供给下部的气体的向上运动产生了在向其提供气体的区域上方的立柱中的向上液体流和在不向其提供气体的区域上方的立柱中的向下液体流。由此在水介质中创建充气区域和非充气区域,其中充气区域中具有向上液体流,非充气区域中具有向下液体流。

[0045] 应当理解的是,仔细挑选向反应区域没有垂直隔离墙的反应器供气的位置,以此方式在反应区域内创建具有向上液体流的充气区域和具有向下液体流的非充气区域,这在技术人员的技术范围之内。适当地,选择供气的位置以在反应区域内创建多个交替的具有向上液体流的充气区域和具有向下液体流的非充气区域。在优选的实施方式中,反应器含有供气的位置,将供气的位置布置成创建出由具有向上液体流的充气区域分开的至少三个不同的具有向下液体流的非充气区域,各个具有向下液体流的非充气区域含有用于将包括硫化物的水溶液注入下部上方的所述非充气区域的装置。

[0046] 在该反应器中,例如在反应器中的反应介质的上层,即在一个或多个充气区域和非充气区域上方,可以出现无时均向上或向下液体流且具有通常介于充气区域和非充气区域各自的溶解氧浓度之间的溶解氧浓度的区域。这允许包含细菌的液体介质从充气(上流)区域经过至非充气(下流)区域。同样地,在反应器的底部会出现非向上、非向下但是主要侧向流动的区域,允许液体介质从非充气(下流)区域经过至充气(上流)区域。

[0047] 通过将原料流注入一个或多个非充气区域向反应器提供包括硫化物的水溶液的原料流。通过任何本领域已知的合适的装置,例如通过一个或多个注射喷嘴的装置可以完成提供含有硫化物的原料流。为了实现在反应器中用水介质对进料给反应器的水溶液进行快速稀释,优选采用多于一个点提供水溶液,例如,通过由位于非充气区域内的多个供料管中的一个提供水溶液,各个管具有注射喷嘴。

[0048] 优选地,在向反应器提供含有分子氧的气体的上方的高度将水溶液注入反应器中。更优选地,在非充气区域的总高(从非充气区域的下端来看)的20至80%,更优选地从25至60%,甚至更优选地从30至50%的范围内的高度将原料流注入。通过将水溶液在优选范围的高度注入,利用了非充气区域中的向下液体流来对硫化物浓度进行快速稀释,而在氧浓度足够低以使不需要的非生物氧化反应最小化的位置将原料注入。由于夹带在非充气区域的上部的向下液体流中的气泡的存在,在非充气区域的上部,即在非充气区的高度的80%上方的高度,且较小程度上在60%或50%上方的高度,氧浓度较高。

[0049] 优选地,沿远离最近的充气区域的方向将原料流注入非充气区域。因此,反应器优选地含有用于将包括硫化物的水溶液注入的装置,其被布置成在不设有用于提供含有分子氧的气体的装置的下部的部分横截面上方的反应区域进行注入,并且布置成在远离设有用于提供含有分子氧的气体的装置的反应区域的下部的横截面最近横截面的方向进行注入。优选地,将用于对包括硫化物的水溶液进行注入的装置布置在反应区域以使对所述包括硫化物的水溶液以下行方向进行注入,即沿非充气区域的方向与垂直面成最大85°,优选地最大60°,更优选地最大45°,最优选地最大30°的角。

[0050] 已经发现,可以将根据本发明的方法有利地应用于具有相对小的高度-直径比的反应器中。优选地,反应器具有低于3.0,更优选地低于2.0,甚至更优选地在0.5至1.8范围内的高度-直径比。本文提及的反应器的高度是指反应器中的水反应介质的液面高度,即是指反应区域的高度。

[0051] 反应器可以具有任何合适的形状,优选地反应器为垂直延伸的圆柱形反应器。

[0052] 步骤a)中提供的并在步骤c)中提供给反应器的包括硫化物的水溶液可以为需要将硫化物从中除去的任何包括硫化物的水流。该水流的示例为已经用于对包括硫化物的气流进行净化的负载洗涤液和废碱液。

[0053] 本文中提及的硫化物是指任何形式的硫化物,包含硫化物阴离子类、单硫氢根离子类、硫化氢、多硫化物和有机硫化物类(如低级烷基硫醇类)和二硫化碳。

[0054] 待处理的水溶液中的硫浓度在根据本发明的方法中不是至关重要的。可以采用每升具有高达20克或更高的硫化物浓度(表示为硫)的原料流。优选地,水溶液中的硫化物浓度在10mg/L至10g/L,更优选地20mg/L至8g/L,甚至更优选地0.1g/L至6g/L,还更优选地0.5g/L至3.0g/L范围内。

[0055] 在根据本发明的方法中,可以采用任何合适的硫化物-氧化细菌。合适的硫化物-氧化细菌在本领域中是已知的。可以采用本领域中是已知的任何硫化物-氧化细菌。优选地,采用了盐硫杆状菌属、Thioalkalimicrobium属、硫碱螺旋菌属、Thioalkalibacter属、Thioalkalivibrio属的硫化物-氧化细菌以及相关的细菌。可以使用细菌本身,或可以将细菌负载在分散的载体上或可以将细菌固定在固体载体上。

[0056] 包括分子氧的气体可以为任何合适的包括氧的气体。优选地,包括分子氧的气体为空气或贫氧空气,即具有少于20%(体积)的氧气的空气,诸如在2和15体积%的氧气之间的空气。使用贫氧空气的优点在于,可以对反应器的气体流动和与之相关的液体循环方面的操作进行独立地控制,控制反应器中的氧浓度。本文中所用的术语“氧”和“分子氧”是可以互换的,除非从上下文看,氧是以另一种化学形式。

[0057] 优选地向反应器提供一定量的含有分子氧的气体以使得存在用于所需氧化反应(足以对硫进行氧化;不会太多以便避免硫酸盐形成)的最佳用量的氧反应物并使原料流与水溶液发生充分混合以对入口的硫化物浓度进行快速稀释。优选地,以0.25至8cm/s,更优选地0.8至4cm/s范围内的正常的表观速度提供含有分子氧的气体。本文中提及的正常的表观速度是指在标准温度和压力的条件下(即在0℃和1巴(绝对)下)的表观速度。

[0058] 优选地在20至45℃范围内的温度下在反应器中进行硫化物-氧化反应。

[0059] 本发明还涉及一种用于对包括硫化物的气体流进行纯化的方法,该方法包括以下步骤:

[0060] A) 使包括硫化物的气体流与水溶液接触,其中将硫化物溶解以得到经过纯化的气体流和包括硫化物的水溶液;

[0061] B) 根据用于将硫从根据本发明的包括硫化物的水溶液中除去的方法通过在反应器中在氧的存在下使水溶液经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫而将硫化物从步骤A)中获得的包括硫化物的水溶液中除去;

[0062] C) 将元素硫从水溶液分离以得到硫淤浆和经过分离的水溶液;和

[0063] D) 将经过分离的水溶液回收至步骤A)。

[0064] 步骤A)为用于用水溶液对包括硫化物(如硫化氢)的气体流进行洗涤的步骤,硫化物溶解在水溶液中。这样的净化和洗涤步骤在本领域中(例如从WO 92/10270中)是公知的。水溶液可以为本领域中已知的用于该目的的任何水溶液。优选的溶液的示例为碳酸盐、碳酸氢盐或磷酸盐溶液,更优选地为碳酸盐溶液。特别优选的是碳酸钾或碳酸钠溶液,更特别优选的是碳酸钠。步骤a)中所采用的水溶液优选地是pH在7至9范围内的缓冲液。

[0065] 在步骤A)中,得到经过纯化的气体流和包括硫化物的水溶液。如上文已经详细描述,在反应器中在氧的存在下使包括硫化物的水溶液在步骤B)中经过硫化物-氧化细菌处理以将硫化物氧化成元素硫。

[0066] 在回收硫的步骤C)中,将步骤B)中形成的元素硫从水溶液中分离出来。这可以通过本领域中已知的任何方法(例如通过沉降的方法或本领域中已知的用于固-液分离的其他装置)来进行。将步骤C)中与元素硫分离的水溶液回收至净化步骤A),其中将其再次用于溶解硫化化合物。

[0067] 在根据本发明的方法中待纯化的气体流可以为包括硫化氢或其它还原态硫化化合物(如低级烷基硫醇类或羰基硫化物)的任何气体流。这样的气体流的示例包含生物气、含硫天然气或合成气。

[0068] 本发明还涉及一种可以适合用于从根据本发明的水溶液中除去硫化物的方法的反应器,该反应器包括:

[0069] -没有(主要)垂直隔离墙的反应区域;

[0070] -位于反应区域的下部用于提供分子氧的装置,其中仅反应区域的下部的部分横截面设有用于提供含有分子氧的气体的装置;和

[0071] -用于将包括硫化物的水溶液注入反应区域的装置,该装置位于下部上方的反应区域的部分内且位于不设有用于提供含有分子氧的气体的装置的下部的部分所述横截面上方的位置。

[0072] 根据本发明的用于提供含有分子氧的气体的装置优选地为充气管的栅格,其中栅格位于反应区域的下部且栅格仅为反应区域的横截面的覆盖件。因此,向反应区域的下部且仅向该下部的部分横截面提供含氧气体,以在对反应器进行正常操作的过程中创建充气区域和非充气区域。优选地,在对反应器进行正常操作的过程中创建多个交替的充气区域和非充气区域。适当地,反应区域的下部的用于提供分子氧的装置位于这样的位置以创建至少两个在供气装置上方的立柱中具有向上液体流的充气区域并创建至少两个非充气区域,其中将包括硫化物的水溶液和下部中的没有供气的部分横截面上方的立柱中的向下液体流注入。

[0073] 如上所述,优选地将“没有垂直隔离墙的反应区域”理解为是指至少不具有将在存在于位于用于将包括硫化物的水溶液注入反应区域的装置的位置上方的反应区域的部分中的充气区域与非充气区域分开的装置反应器。优选地,在反应区域的整个高度,在供气装置上方的立柱中具有向上液体流的充气区域与没有供气的部分横截面上方的立柱中具有向下液体流的非充气区域之间基本上没有或没有垂直的反应器内部装置。因此,如果反应区域中存在任何用于将充气区域与非充气区域分开的反应器内部装置,优选的是,它们各自遍布小于反应区域的高度(从非充气区域的下端看)的50%,更优选地小于40%,甚至更优选地小于30%,再甚至更优选地小于20%,最优选地小于10%。

[0074] 优选地,仅覆盖反应区域的部分横截面的充气管的栅格包括分组的充气管的第一区域和没有充气管的第二区域,其中第一区域和区域在所述栅格上方交替分布。在优选的实施方式中,充气管的栅格包括充气管水平排列的至少两个区域,各个区域包括至少两个水平排列的充气管,所述充气管水平排列的至少两个区域穿插有没有充气管的区域。

[0075] 在另一个优选的实施方式中,充气管的栅格包括至少两个充气管区域,所述充气管在反应区域下部进入反应器中,沿着反应器的圆柱形外壁的曲率并在入口侧的相反侧退出反应器,各个区域包括至少两个充气管,且所述至少两个充气管区域穿插有没有充气管的区域。

[0076] 反应器具具有反应器高度和反应器直径且优选地反应器的高度与直径比小于3.0,更优选地小于2.0,且优选地该比大于0.3,更优选地大于0.4;甚至更优选地该比在0.5至1.8,最优选地0.75至1.5的范围内。反应器的高度和直径可以宽泛地变化,这主要取决于所需的容量。例如,反应器的高度可以在1.5和20m之间,且反应器的直径可以在2和25m之间。

[0077] 通过以下非限制性附图进一步对本发明进行阐述。

[0078] 附图详述

[0079] 图1示意性地示出了可以用于根据本发明的方法中的反应器的中纵剖面,示出了在反应器内部用于供空气和用于提供包括硫化物的水溶液的装置的结构。

[0080] 反应器1含有在由反应器壁3和底部4限定的反应区域中的水反应介质2。反应区域没有垂直隔离墙。供气管5位于接近反应器底部的反应区域中,即位于反应器的下部。供气管5位于仅使反应器的下部的部分横截面具有供气管的位置。各个供气管5在管的整个长度上包括空气入口开口(未示出)。由此,仅向反应器的下部的部分横截面提供空气。在对反应器进行正常操作的过程中,在供气管5上方的立柱中创建具有向上液体流的一个充气区A并在下部中不具有供气管的部分横截面上方的立柱中创建三个非充气区B(一个在反应器的中部且另外两个在反应器的两侧且介于反应器壁3和充气区域A之间)。反应器1还具有用于向反应器1提供包括硫化物的水溶液的入口管6。原料入口管6位于非供气区域B中在供气管5上方的高度。沿远离最近的充气区域的方向将水溶液注入非充气区域B。箭头7示出了将原料水溶液注入反应器1的方向。箭头8示出了反应器中水介质2的液体循环。在充气区域A中液体向上流动,且在非充气区域B中液体向下流动。在充气区域A和非充气区域B上方,存在水介质2中的区域C,其中无时均向上或向下的流动。反应器还具有在反应器顶部的气体出口(未示出)和诸如在反应器的上液面处作为溢出的液体出口(未示出)。

[0081] 图2a、2b和2c示出了反应器中用于下文详细描述模拟实验1(对比)、模拟实验2(对比)和模拟实验3(根据本发明)的三个不同高度处的作为时间函数的硫化物浓度。

[0082] 实施例

[0083] 为了将根据本发明的方法与采用常规生物反应器(水反应介质中没有建立充气区域和非充气区域)的方法以及创建有通过垂直隔离墙(具有用于使反应介质向下流动的所谓的下行管的反应器)将彼此分开的充气区域和非充气区域的方法进行比较,采用计算流体动力学进行了模拟计算。

[0084] 实验1(对比)

[0085] 在第一个对比模拟中,在三个不同的高度(从反应器底部看,在反应器中反应流体的高度的11%、44%和88%)对常规的垂直延伸的圆柱形生物反应器(反应器1)中的作为时间函数的硫化物浓度进行计算。该反应器的高度与直径的比为0.95。

[0086] 在模拟实验中,将空气和含有硫化物的水溶液提供至反应器的下部,并且将二者各自通过位于反应区域底部的入口管的栅格均匀地提供至反应器的整个横截面。表观气速为1.8正常cm/s。估计的气泡直径为10mm。在60秒后的初始阶段后,以使硫化物在水介质中的最终平衡浓度为20mg/l的量提供具有硫化物的水溶液的脉冲。

[0087] 实验2(对比)

[0088] 对于具有相同的尺寸(高度与直径比为0.95的垂直延伸的圆柱形反应器),但是现在在反应器的横截面内具有五个均匀分布的下行管的反应器,重复模拟实验1。下行管的总

横截面为反应器横截面的12.5%。下行管的高度为反应器高度的50%且下行管的下端位于距离反应器的底部等于下行管直径的50%的距离处。通过位于反应区域底部的充气管的栅格向反应区域提供空气。没有向下行管正下方的反应区域提供空气。

[0089] 表观气速为1.8正常cm/s。估计的气泡直径为10mm。在60秒后的初始阶段后,以使硫化物在水介质中的最终平衡浓度为20mg/l的量向接近各个下行管的上端的各个下行管脉冲具有硫化物的水溶液。

[0090] 实验3(根据本发明)

[0091] 对于具有相同的尺寸(高度与直径比为0.95的垂直延伸的圆柱形反应器),但是现在仅向如图1所示结构中的反应区域的50%的横截面提供空气(即向反应器底部的两个不同区域提供空气)的反应器,重复模拟实验1。表观气速为1.8正常cm/s。估计的气泡直径为10mm。在60秒后的初始阶段后,以使硫化物在水介质中的最终平衡浓度为20mg/l的量向各个非充气区域(即在反应器的不提供空气的部分横截面上方的立柱(图1所示的区域B))中的两个高度水平(从反应器的底部看在反应区域的高度的18%和28%处)脉冲具有硫化物的水溶液。

[0092] 对于各个实验1、实验2和实验3,适时对液体速度和局部气体滞留量进行模拟并在反应器的中心纵轴上的三个不同高度(从底部看在反应器的高度的11%、44%和88%)处对作为时间函数的硫化物浓度进行计算。实验1、实验2和实验3的结果分别示于图2a、2b和2c中。在图2a、2b和2c中,将硫化物浓度(毫克/升)作为时间(秒)函数给出。线A、B和C分别给出了在11%、44%和88%的高度处的硫化物浓度。

[0093] 可以看出,根据本发明的方法(实验3)中的稀释时间(即在反应器中实现硫化物的平衡浓度所需的时间)比采用常规的生物反应器的方法(实验1)中的稀释时间缩短2.3倍。与采用具有下行管(即反应区域内部的垂直隔离墙)的反应器的方法(实验2)相比,稀释时间缩短10%。

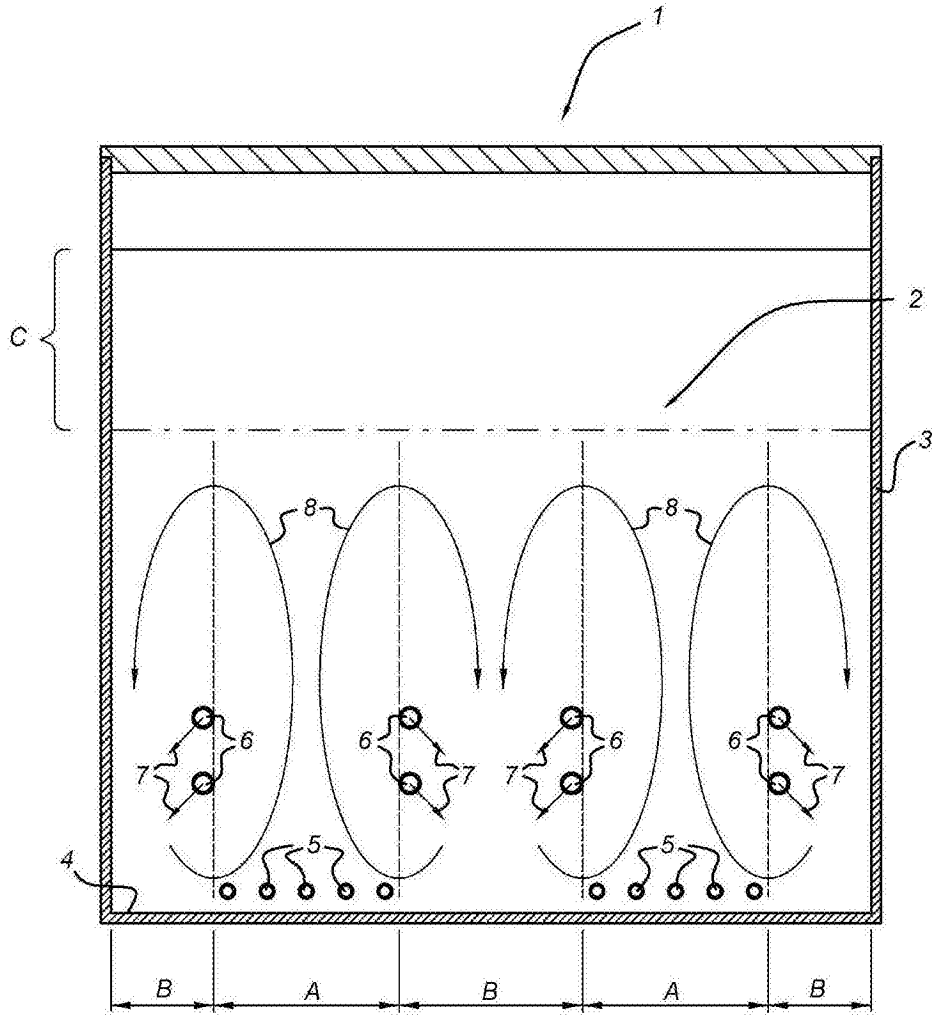


图1

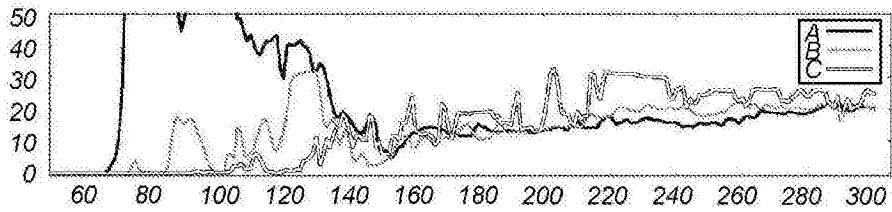


图2a

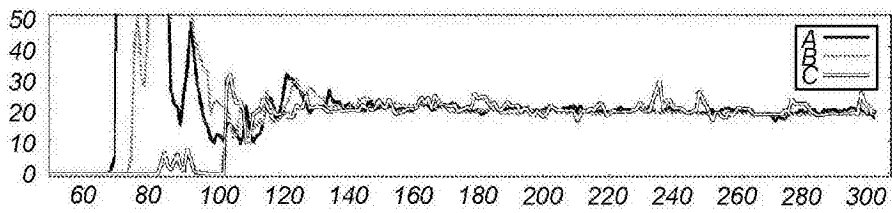


图2b

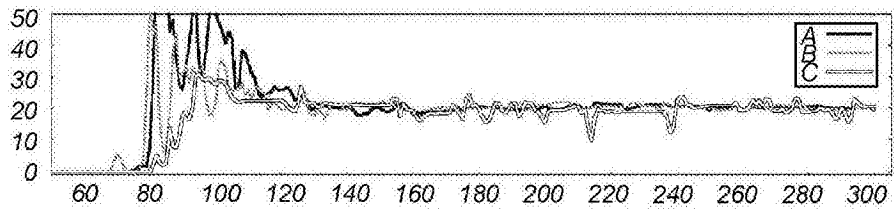


图2c