



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791638 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201180013277. 2

C02F 1/72 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 09

C02F 101/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/721, 139 2010. 03. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/027711 2011. 03. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/112693 EN 2011. 09. 15

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 丹尼尔·E·施华兹

伊藤贾·T·沙赫

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

C02F 1/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5510040 A, 1996. 04. 23,

US 2007114185 A1, 2007. 05. 24,

CN 1279652 A, 2001. 01. 10,

JP 特开平 9-249922 A, 1997. 09. 22,

US 5993667 A, 1999. 11. 30,

审查员 黄翠芳

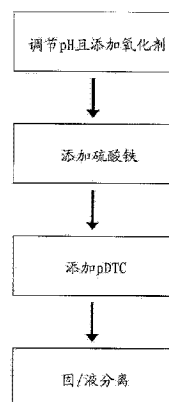
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

从炼油废水中除去硒

(57) 摘要

本发明提供有效地从水中除去硒的方法。该方法涉及：向液体添加氧化剂，将液体的 pH 调节至 7.5 以下，以使得小于液体沉淀物中的硒的四分之一的量添加铁盐，聚二硫代氨基甲酸酯材料（以 ppm 计）大于铁盐的量。与之前的方法相比，这种方法除去的硒要多得多，且其使用更小量的昂贵化学品来实施。而且，这种方法使其更加可能实现有成本效益地适应对水中的硒的不断增加的环境标准。



1. 一种从液体中除去硒的方法,其包括以下步骤:
向所述液体添加氧化剂,
将所述液体的 pH 调节至 6-7 的范围内,
以使得小于液体沉淀物中的硒的四分之一的量添加铁盐,和
以使得以 ppm 计二硫代氨基甲酸酯 / 盐单体的量大于以 ppm 计铁盐的量的量,向所述液体添加含二硫代氨基甲酸酯 / 盐单体的聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述液体为水。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述液体为汽提塔酸性水。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过硫酸、HCl、 H_3PO_4 及其任意组合的添加来降低所述 pH。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述铁盐选自由硫酸铁、氯化铁、硫酸亚铁、氯化亚铁及其任意组合组成的组。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中以在 1-300ppm 之间的量添加所述铁盐。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述方法还包括向所述液体添加促凝剂。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述方法包括向所述液体添加含硫促凝剂。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述方法使所述液体中的硒的量从大于 1000ppb 降低到小于 40ppb。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述氧化剂选自由过氧化氢、臭氧、 $KMnO_4$ 、 $NaClO$ 、 ClO_2 、过乙酸、过碳酸钠、过氧化脲、过硫酸钠及其任意组合组成的列表。
11. 一种从液体中除去硒的方法,其包括以下步骤:
向所述液体添加氧化剂,
将所述液体的 pH 调节至 6-7 的范围内,
以使得小于液体沉淀物中的硒的四分之一的量添加铁盐,和
以使得以 ppm 计二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料的量大于以 ppm 计铁盐的量的量,向所述液体添加二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料。

从炼油废水中除去硒

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 无。

[0003] 关于联邦支持的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

[0005] 发明背景

[0006] 本发明涉及物质的组合物及用它们来除去流体中的硒的方法。硒化合物被报导构成地壳的 0.9ppm。硒作为用于制备酶谷胱甘肽过氧化物酶的痕量无机物是有用的,所述酶在脂肪代谢中被涉及且因此在很多活有机体中被发现。硒通常在原油、煤及起源于分解的有机物质或从邻近矿物浸出的其它化石燃料中以不同的量被发现。硒化合物还在地下水中天然地被发现以及在使用含硒的杀虫剂和除草剂的农田径流中被发现。

[0007] 不幸的是,已知硒是高毒性的且其甚至在小的量下就可引起危害。有害作用包括皮炎、中枢神经系统紊乱、肾病、胰脏和肾上腺皮质的出血性坏死,且当剂量足够大时,死亡。因此,很多地方已经将国内供应的水中的硒的可允许量限制在 10ppb。因此,难于处理由涉及含硒材料的活动所产生的废水。此外,由于它的毒性,即使这些严格的标准在未来也可能被一律进一步限制。

[0008] 然而,硒的化学性质使得从溶液中除去硒困难且复杂。虽然在以它的元素状态时不溶,但硒具有四个氧化态 (-2, +2, +4 和 +6),这允许其易于形成高度可溶的许多化合物且因此要从溶液中除去硒是非常困难的。(参见 Kapoor 等, Removal of Selenium from Water and Wastewater, Environmental Studies, 第 49 卷, 137-147 页 (1995))。因此,现有技术的除去方法是令人失望的或在一些情况下通常是不起作用的。描述在美国专利 7,419,602 中的一个现有技术方法涉及铁盐、pH 调节及氧化剂的使用,但实际上小于 70% 是有效的。在美国专利 5,510,040 中描述的另一种方法描述了使用聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐 (poly dithiocarbamate) 材料的方法,其虽然更有效但涉及大量的成本。

[0009] 因此,存在对在从溶液中除去硒的改进方法中的效用的明确需要。在这个章节中所描述的技术并非意图构成对在本文中提及的任意专利、出版物或其它信息是相对于本发明的“现有技术”的承认,除非明确指定为这样。此外,这个章节不应被解释成意味着已经进行了检索或不存在如 37C.F.R. § 1.56(a) 中所定义的其它相关信息。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的至少一个实施方式针对从液体中除去硒的方法,其包括以下步骤:向液体添加氧化剂,将液体的 pH 调节至 7.5 以下,以使得小于液体沉淀物中的硒的四分之一的量添加铁盐,和以使得材料中的二硫代氨基甲酸酯 / 盐 (dithiocarbamate) 基团的量 (以 ppm 计) 大于铁盐的量 (以 ppm 计) 的量向液体添加二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料。所述二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料可以选自由 PDTC、DTC 及其任意组合组成的组。所述液体可以是水。所述水可以是汽提塔酸性水。可以通过硫酸、HCl、H₃PO₄ 及其任意组合的添加来降低 pH。所述铁盐可以选自由硫酸铁、氯化铁、硫酸亚铁、氯化亚铁及其任意组合组成的组。可以以在 1-300ppm 之间的量添加所述铁盐。所述二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料可为添加到液

体中的铁盐的量（以 ppm 计）的 50% 到 300% 之间。

[0012] 方法可以包括向液体添加含硫促凝剂。方法可以使液体中的硒的量从大于 1000ppb 降低到小于 40ppb。氧化剂可以选自由过氧化氢、臭氧、 KMnO_4 、 NaClO 、 ClO_2 、过乙酸、过碳酸钠、过氧化脲、过硫酸钠及其任意组合组成的列表。

[0013] 附图简述

[0014] 在下文中，采用被制成附图的特定参照来描述本发明的详述描述，其中：

[0015] 图 1 为阐述了本发明的方法的一个实施方式的流程图。

[0016] 发明详述

[0017] 定义

[0018] 用于本申请的目的，这些术语的定义如下：

[0019] “PDTC”是指包括存在的所有形式的具有二硫代氨基甲酸酯 / 盐官能团的聚合物的聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐 (poly dithiocarbamate)。

[0020] “DTC”是指二硫代氨基甲酸酯 / 盐 (dithiocarbamate)。

[0021] “亚硒酸盐”是指具有化学式 HSeO_3^- 的含硒组分的物质。

[0022] “酸性水”是指作为化学加工，且更具体地石油化学加工，的副产物所产生的液体废物。

[0023] “汽提”是指从液流中除去副产物（诸如氨和硫化氢）连同一部分水的过程。汽提通常在蒸馏柱中进行，其中液流流向柱的下方而气体流向柱的上方以从液体中“剥离”污染物。

[0024] “汽提塔酸性水”是指已经通过了汽提塔处理的酸性水。

[0025] “废水”是指从任意工业装置或工业处理其中的副产物中产生的水。

[0026] 在上面的定义或在本申请的其它地方所陈述的定义与通常所使用的、字典中的或在通过引用并入本申请的来源中所陈述的含义（明确的或暗示的）不一致的情况下，应根据本申请中的定义所解释的且不根据通用的定义、字典定义或通过引入并入的定义来理解本申请的且特别是权利要求的术语。

[0027] 在至少一个实施方式中，通过包括以下步骤的方法，从含硒的液体中除去硒：向液体添加氧化剂，将液体的 pH 调节至 7（优选地 6）以下，以使得小于液体沉淀物中的硒的四分之一的量添加铁盐，和以使得聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料的量（以 ppm 计）大于铁盐的量（以 ppm 计）的量向液体添加聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料。

[0028] 在至少一个实施方式中，氧化剂选自由过氧化氢、臭氧、 KMnO_4 、 NaClO 、 ClO_2 、过乙酸、过碳酸钠、过氧化脲、过硫酸钠及其任意组合组成的列表。在至少一个实施方式中，通过选自由硫酸、 HCl 、 H_3PO_4 及其任意组合组成的列表的酸的添加来降低 pH。在至少一个实施方式中，铁盐选自由硫酸铁、氯化铁、硫酸亚铁、氯化亚铁及其任意组合组成的组。在至少一个实施方式中，以在 1-300ppm 之间的量添加所述铁盐。在至少一个实施方式中，聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料为添加到液体中的铁盐的量（以 ppm 计）的 50% 到 300% 之间。

[0029] 不受理论的限制，但认为氧化和 pH 环境使得硒转化成亚硒酸盐，所述亚硒酸盐又与铁盐形成复合物，所述复合物通过聚二硫代氨基甲酸酯 / 盐材料充分凝结并从溶液中除去。限制 pH 的下降防止了硒形成将较难除去的其它化合物。通过使 SeO_3^{2-} 转化成 HSeO_3^- 亚硒酸盐易化了铁离子结合硒的最优条件且因此可使用较少量的铁离子。PDTC 的使用使铁 - 亚

硒酸盐加合物沉淀,所述铁-亚硒酸盐加合物可以有效地与溶液分离。相反,现有技术依赖于在较高 pH(>8) 下的共沉淀方法,所述方法仅采用高浓度的铁离子操作。这种共沉淀方法依赖于使用过量的水解的铁-氧化物材料来吸附相对少量的含 Se 材料。

[0030] 在至少一个实施方式中,将 pH、pE、电势 (voltage potential) 和 SHE (标准氢电极) (以伏特计) 调节成与教科书 Pourbaix, M. Atlas of Electro Chemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE Cebelcor (1974) 且特别是第 554-559 页 (由 James A. Franklin 从法语中翻译过来的) 中作为对以亚锡酸盐的形式的硒的形成和保持最佳所描述的条件相一致。

[0031] 在至少一个实施方式中,所述的水为来自炼油厂的汽提塔酸性水。在这些实施方式中,硒的除去是一项特别的成就,因为通过蒸馏柱的酸性水的反复通过导致了酸性水中的硒的浓度不断增加。此外,汽提塔酸性水通常是高度还原性的,因此大部分的硒以亚硒酸盐、硒氰酸盐 (selenocyanate) 及其它有机硒物质的形式。连续实验已经表明本发明的方法有效地除去了汽提塔酸性水中的大于 95% 的硒。

[0032] 铁材料与 PDTC 的比是重要的且必须被调整用于每一个水源。在至少一个实施方式中,铁材料与 PDTC 的比为 1:4 的硫酸铁的摩尔数比二硫代氨基甲酸酯 / 盐官能团的摩尔数 (使用 10% 的活性物硫酸铁溶液)。在另一个实施方式中,铁材料与 PDTC 的比为 1:2。理想范围落在两个实例之间且完全依赖于水 (water dependant)。

[0033] 在许多供选择的实施方式中,用 DTC 代替 PDTC 来进行上面的方法。

实施例

[0034] 通过参考以下实例,可以更好地理解前述内容,提供以下实例用于阐述的目的且并非意图限制本发明的范围:

[0035] 从精炼厂中得到许多汽提塔酸性水的样品。这些样品包含了大量的硒。然后,根据除去硒的现有技术和本发明的方法来处理这些样品。然后,使剩下的水经历使用电感耦合等离子体技术的元素分析,以测定有多少硒剩余在样品中。

[0036] 表 1: 从酸性废水中除去硒的方法的比较研究

试验#	测试液体	pH	氧化剂 (ppm)	硫酸铁 (ppm)	PDTC (ppm)	残余的 Se (ppb)	注释
1	未处理的水	?	0	0	0	1400	-
[0037] 2	处理的水	6	0	500	200	1100	不是非常有效
3	处理的水	6	500	0	500	270	-
4	处理的水	6	500	200	500	40	良好的处理
5	处理的水	7	500	200	200	30	良好的处理

[0038] 数据表明本方法最有效的应用发生在 6-7 的 pH 范围内,在该范围内大部分为 HSeO_3^- (亚硒酸盐)。这种形式可更加容易与铁离子且最终与 PDTCB 复合。这种聚合体形成了大的絮凝状颗粒,其可通过某一固-液分离方法来分离。通常,炼油废水具有 >7 的 pH 且因此需要通过酸的添加来调节成较低的。

[0039] 尽管本发明可以以很多不同的形式来实施,但本发明特别优选的实施方式显示在

附图中且在本文中详细描述。本公开内容是本发明的原则的示范且并非意图将本发明限制到所阐述的特定实施方式中。通过引用整体并入本文所提及的所有专利、专利申请、特定的文章及任何其它参考材料。而且,本发明包括本文所描述的和并入本文的一些或所有的不同实施方式的任意可能组合。

[0040] 本文所公开的所有范围和参数应被理解成包括归入其中的任意及所有子范围,及端值之间的每一个数值。例如,指定的范围“1-10”应理解成包括在最小值 1 和最大值 10 之间(且包括端值)的任意及所有子范围;也就是说,包含在范围之内的从最小值 1 或更大的值开始(例如 1-6.1),以最大值 10 或更小的值为终端值(例如 2.3-9.4, 3-8, 4-7)的所有子范围,及最后到每一个数值 1、2、3、4、5、6、7、8、9 及 10。

[0041] 上面的公开内容意为阐述性的且不是详尽的。本说明书将向本领域的技术人员启示了许多变体和替代选择。意图将所有的这些替代选择和变体包括在权利要求的范围之内,其中术语“包括”是指“包括,但不限于”。熟悉本领域的那些人可认识到本文所描述的特定实施方式的其它等价方式,这些等价方式也意图由权利要求所涵盖。

[0042] 这完成了本发明的优选的及供选择的实施方式的描述。本领域的技术人员可以认识到本文所描述的特定实施方式的其它等价方式,这些等价方式也意图由附到本文的权利要求所涵盖。

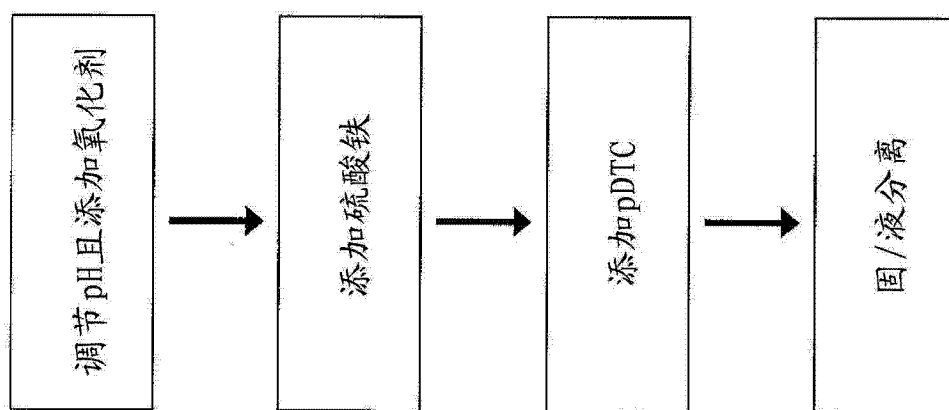


图 1