

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 3/34
C01B 17/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192415.7

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1064026C

[22] 申请日 1994. 6. 9 [24] 颁证日 2001. 1. 13

[21] 申请号 94192415.7

[30] 优先权

[32] 1994. 6. 10 [33] NL [31] 9301000

[86] 国际申请 PCT/NL94/00132 1994. 6. 9

[87] 国际公布 WO94/29227 英 1994. 12. 22

[85] 进入国家阶段日期 1995. 12. 11

[73] 专利权人 帕克斯公司

地址 荷兰巴尔克

[72] 发明人 赛斯·让·尼克·布衣斯曼

[56] 参考文献

EP224889 1987. 6. 10 B01D53/00

JP 特开昭 55 - 129191 1980. 10. 6 C02F3/02;

3/06; 3/34

WO91/16269 1991. 10. 31 C02F3/30;
C01B17/06

WO9210270 1992. 6. 25 B01D53/14;
C02F3/34

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程 伟

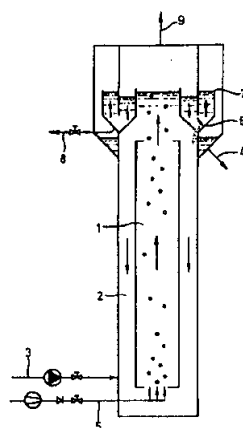
审查员 孟俊娥

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

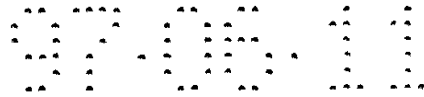
[54] 发明名称 含硫化物废水的净化方法

[57] 摘要

本发明描述了一种净化含硫化物废水的方法,包括:在反应器中,于氧气的存在下以硫化物氧化菌将硫化物氧化成元素硫,然后由废水中分离出至少一部分在氧化过程中所形成的硫,同时将由反应器废水中分离出的硫在反应器中循环,以使反应器中元素硫的浓度维持在至少 1g/l。聚集物形式的硫用作硫化物氧化菌的载体材料。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、净化含硫化物废水的方法，其包括：在反应器中，在氧气的存在下以硫化物氧化菌将硫化物氧化成元素硫，然后由废水中分离出至少一部分在氧化过程中所形成的硫，其特征在于，在反应器中循环一部分由废水中分离出的元素硫，以使反应器中元素硫的浓度维持在至少1 g / l。

2、如权利要求1的方法，其特征在于，硫化物氧化菌附着在包含硫载体的载体材料上。

3、如权利要求1或2的方法，其特征在于，通过使用反应器中的内沉降器，将硫由反应器介质中分离出来。

4、如权利要求1或2的方法，其特征在于，氧化反应是在反应器中进行的，在所说的反应器中借助含氧气流来保持纵向循环。

5、如权利要求1或2的方法，其特征在于，通过使用反应器之外的外沉降器，将硫由液态废水中分离出来。

6、如权利要求1的方法，其中，硫氧化菌附着在固定膜上。

7、如权利要求1的方法，其特征在于，在反应器

97.11.05

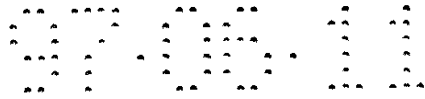
中要维持至少 2 g / l 的元素硫浓度。

8、如权利要求1的方法，其特征在于，在反应器中要维持至少 3 g / l 的元素硫浓度。

9、如权利要求1的方法，其特征在于，在反应器中硫化物的体积载荷要超过 $200 \text{ mg / l} \cdot \text{h}$ 。

10、如权利要求1的方法，其特征在于，废水含有浓度为 $1 - 100 \text{ mg / l}$ 的二价或多价金属离子。

11、如权利要求1的方法，其特征在于，所述废水在含有含氧硫化物如硫酸盐或亚硫酸盐时，先用硫酸盐还原菌处理。



说 明 书

含硫化物废水的净化方法

本发明涉及一种净化含硫化物废水的方法，该方法包括：在氧气的存在下，在反应器中通过硫化物氧化菌将硫化物氧化成元素硫，然后从废水中分离出至少一部分在氧化过程中生成的硫。

例如，国际专利申请WO91/16269已披露过这样的方法。在该方法中，采用了最小硫化物/生物之质量比。

国际专利申请WO92/10270公开了由废气中除去硫化合物的循环方法，其中，选择水溶液与废气接触，然后经过硫氧化菌的处理。将由细菌氧化形成的元素硫下述方式从水溶液中分离，即循环水溶液中剩余的元素硫为0.1-50g/l。

所有已知的细菌废水处理方法都面临着如何将细菌保存在反应器中的难题。这个难题通常是通过使用细菌载体材料来解决。载体一般分为两种类型：(1) 流动载体，如浮石；然而，流动载体有如下缺点，即为使流动载体与待处理的废水混在一起，必须要维持剧烈的湍流或流化作用，而且，流动载体的一部分会干扰所形成的硫，这对硫的质量有损害；(2) 固定载体，如合成材料的结构；固定载体也有很快会被阻塞的缺陷。再者，常规的流动载体和固体载体都将大幅度地增加处理厂的运行费用。

因此本发明的目的就在于提供一种新型的处理含硫废水的方法，该方法可解决上述流动载体及固定载体的

缺陷。

现发现，与使用载体材料有关的难题可通过以下方法来解决，其中一部分从被处理的废水中分离出来的无素硫，在反应器中循环，以这样的方式使反应器中元素硫的浓度至少维持在 1 g / l 。

更好的是，循环至有氧反应器中的已分离的元素硫的量要使硫的浓度至少在 2 g / l ，优选至少 3 g / l ，更优选至少 4 g / l 。发现，在以上高硫浓度时由微生物氧化所产生的硫沉降更快，这样，通过使用相同类型的沉降器，就可以更有效地分离硫和液态废水。

而且更有迹象表明，在高硫浓度时，硫化物氧化菌可附着于所形成的硫上，这样，就可得到有效的生物-载体系统，而不需使用单独的载体材料。

在本发明的方法中，硫载体被优选用作硫化物氧化菌的载体材料。硫载体理解为直径远大于含硫溶胶中约 $1 \mu\text{m}$ 尺寸的硫颗粒。硫载体优选直径为至少 $50 \mu\text{m}$ 。硫浓度足够高时，硫载体才可形成；或者，在生物除硫化物开始时，可加入如上的硫载体。

有利的是，采用设有内沉降器的反应器，以便在反应器中由液态废水中分离出生物和至少一部分所形成的硫。带有内沉降器的反应器的例子有，如图1所示的所谓的气升循环反应器 (air lift-loop)。根据图1的反应器在纵向上分为两个室1和2，在两个室中分别有上升流和下降流。废水由管线3供入，而已净化的水则由管线4抽出。空气由5供入，并在反应器中产生纵向流动。硫可在沉降器6中沉降，并通过其底部上的开口回到反应器中。澄清水可由溢流7和管线4抽出。任何多余的淤渣和/或硫都可通过管线8除去。

氧化成硫，一方面，残留在废水中的硫要尽可能地少，另一方面，实质上要减少氧化成更高氧化态的硫化物。通过调节氧气的供入，或调节反应器中细菌的量，氧化过程可以得到控制。当用供氧量来控制反应时，最好以 0.5 - 1.5 摩尔氧气 / 每摩尔硫化物的比例将氧送入反应器中。当以细菌的量来控制反应时，硫化物与细菌的比最好是使细菌中每 mg 的氮对应至少 10 mg S^{2-} ，优选至少 20 mg，更优选至少 30 mg $S^{2-} / mg N \cdot h$ 。氧浓度可在很宽的范围内变化，优选在 0.01 - 9.0 mg O_2 / 每升反应器中的物质的范围。更优选的是，氧浓度在 0.01 - 1.0 mg / l 的范围。最好的是，用空气作为含氧气体使用。

发现高浓度的钠离子和其他的一价阳离子如其他碱金属离子对元素硫的沉降趋势有不利影响，继而对其作为载体材料的有效性也产生负面影响。因此，要使在将硫化物氧化成硫的过程中一价阳离子浓度低于例如 0.25 mol / l。二价或多价阳离子，如镁，很少或完全不干扰硫的絮凝，因此，这些金属离子可有利地存在。而且，二价或多价金属离子的存在似乎能抵消一价阳离子的负面影响，其结果是，如果待处理的废水中含有如镁离子，最好在 1 - 100 mg / l 的浓度范围内，以上所提及的对一价阳离子的最低限度可以更高此。

在本发明的方法中，反应器中的 pH 值最好不要高于 9.5 对 pH 值的最低限度没有要求，其可低于 5，因为已知硫化物氧化菌在低至 pH 0.5 时还可生长。实际上，pH 值范围最好在 7.5 - 9.0。

在净化含高浓度硫化物的废水时，氧化反应也能以

化物的水 (硫化物供入量: 0.5 g / hour ; 硫化物负荷: $1.2 \text{ kg / m}^3 \text{ day}$), 其停留时间为10小时。所产硫酸盐产量极少, 而产物的其余成分 ($> 95\%$) 为元素硫。

元素硫的浓度在 $700 \text{ mg / l} - 6 \text{ g / l}$ 之间变化。发现硫浓度的增加导致硫沉降率的极大增加。图2所示为作为硫浓度函数的沉降变化图; 所用样品取自该反应器中。

实施例2

在容量为2升的气升循环反应器 (如图1所示的一种立式反应器, 在其底部有空气供入管, 在其顶部有内沉降器) 中, 在pH8下以硫化物氧化菌处理含硫化物的水 (硫化物浓度 500 mg / l ; 硫化物负荷 $1.2 \text{ kg / m}^3 \text{ day}$), 其停留时间为1小时。元素硫的浓度维持在 $2 - 4 \text{ g / l}$ 之间。由于其内沉降器, 超过95%的硫仍留存在反应器中。图3为取自这种反应器的样品 (上线) 与取自混合反应器的相似样品 (下线) 的沉降变化图的比照。其表明, 在气升循环反应器中可更有效地分离硫, 而使得该反应器可在不需额外载体下运行。

实施例3

在如图1所示的容量为 10 m^3 的气动环反应器中, 在pH8.5下以硫化物氧化菌处理含硫化物的流体 (硫化物浓度 300 mg / l , 硫化物负荷 $2.5 \text{ kg / m}^3 \cdot \text{day}$), 其停留时间为 $3 \frac{1}{3}$ 小时。由于内沉降器的运行, 元素硫的浓度保持在 3 g / l 以上。

97.05.11

反应器中的氧浓度维持在 $0.01 - 0.5 \text{ mg/l}$ 之间，其随供水中硫化物的负荷的波动而波动。通过控制氧化空气的供入，去除硫化物的效率可超过 90% ，而 $90 - 100\%$ 的已去除的硫化物都转化为元素硫。

说明书附图

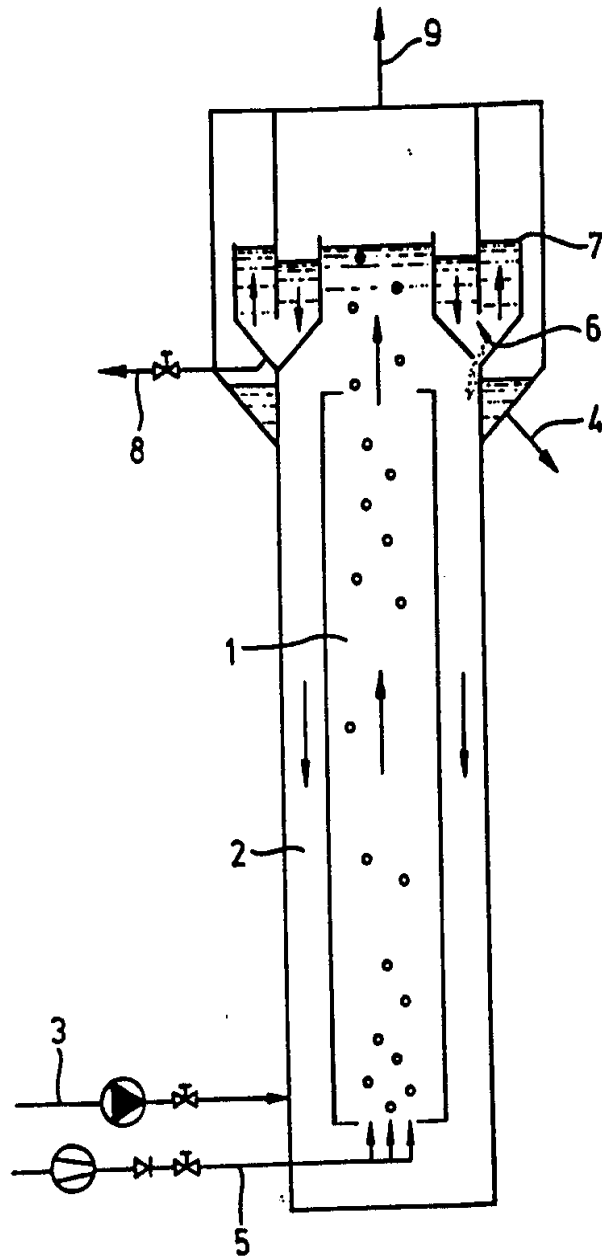


图 1

图 2

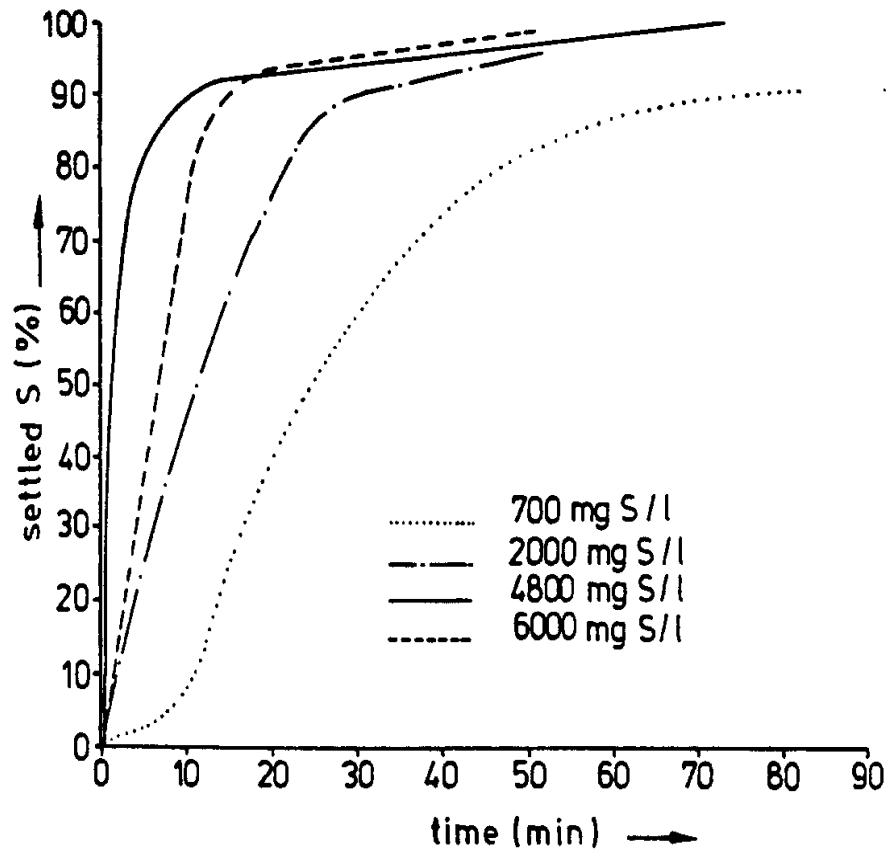


图 3

