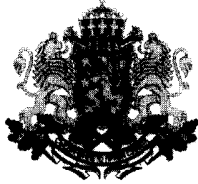


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 100205A

(51) C02F 3/34

C01B 17/06

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 100205 (22) Заявено на 08.12.1995 (24) Начало на действие на патента от:</p> <p style="text-align: center;">Приоритетни данни</p> <p>(31) 9301000 (32) 10.06.1993 (33) NL</p> <p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № 11 29.11.1996 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:</p> <p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>	<p>(71) Заявител(и): RAQUES B.V. , . , BALK , BALK (NL) ; (72) Изобретател(и): BULSMAN , CEES J. , HARICH (NL) ; (74) Представител по индустриална собственост: Юлиян Иванов Върбанов , 1421 София , "Юлиан Върбанов и партньори" ООД</p> <p>(86) № на РСТ заявка: PCT/ NL94/0 / 0132 , 09.06.1994 (87) № и дата на РСТ публикация: 94/292 / 27 , 22.12.1994</p>
--	--

(54) МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДНА ВОДА, СЪДЪРЖАЩА СУЛФИД

(57) Методът включва окисляване на сулфида до елементна сяра в реактор със сулфидокисляващи бактерии в присъствието на кислород и отделяне от отпадъчната вода най-малко на част от сярата, образувана по време на окислението. Като се рециклира, част от елементната сяра се отделя от потока в реактора по такъв начин, че концентрацията ѝ се поддържа най-малко 1 g/l. Сярата под формата на агрегати се използва като носител на сулфидокисляващите бактерии.

11 претенции, 3 фигури

BG 100205A

МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДНА ВОДА, СЪДЪРЖАЩА СУЛФИД

Изобретението се отнася до метод за пречистване на отпадна вода, съдържаща сулфид, състоящ се в окисляване на сулфида до елементарна сяра в реактор със сулфид-окисляващи бактерии в присъствието на кислород и отделяне от отпадната вода най-малко на част от сярата, образувана по време на окисляването.

Такъв метод е описан например в Международно патентно описание WO 91/16269. Съгласно този метод, се използва минимално съотношение между сулфида и биомасата.

В Международно патентно описание WO 92/10270 е изложен циклически процес за отделянето на сярни съединения от газовия изтичащ поток, където воден разтвор периодично контактува с газовия изтичащ поток и е подложен на въздействието на сяро-окисляващите бактерии. Образованата елементарна сяра, чрез бактериално окисляване се отделя от водния разтвор по такъв начин, че 0.1 до 50g елементарна сяра на литър остава в рециклирания воден разтвор.

Всички известни методи за бактериално обработване на отпадна вода се срещат с проблема за задържане на бактериите вътре в реактора. Този проблем обикновено се решава като се използва носител за бактериите. Предлагат се главно два вида носители: (1) подвижни носители като пемза; обаче, недостатък на подвижните носители е това, че трябва да се поддържа интензивна турбулентност или флокудиране за да се запази смесването им с обработваната отпадна вода, и по-нататък, част от подвижния носител ще

се смеси с образуваната сяра, което е вредно за качеството на сярата; (2) неподвижни носители, като структури от синтетичен материал; имат недостатъка, че са фиксирани и се задръстват бързо. Още повече, както конвенционалните подвижни носители, така и конвенционалните неподвижни носители значително увеличават разходите при работа на пречиствателната инсталация.

Открито е, че проблемите, свързани с използването на носител, могат да бъдат решени като се осигурява метод, при който част от образуваната отделена елементарна сяра от обработваната отпадна вода се рециклира в реактора, по такъв начин, че в реактора се поддържа концентрация на елементарната сяра, най-малко 1 g/l .

За предпочитане, количеството отделена елементарна сяра се рециклира към реактор със свободен достъп на въздух, по такъв начин, че да се осигурява концентрация на сярата най-малко 2 g/l , в частност най-малко 3 g/l , и още по-специално най-малко 4 g/l . Открито е, че получената сяра чрез микробиално окисляване се утаява по-бързо при тези високи серни концентрации, така, че по-ефективното отделяне на сярата от течния изтичащ поток могат да бъдат постигнати, чрез използването на същия тип утайтел.

По-нататък е показано, че при високи концентрации на сярата сяро-окисляващите бактерии могат бъдат прикрепени към образуваната сяра по такъв начин, че да се получи ефективна система биомаса-носител, която прави използването на отделен носител излишно.

В метода, съгласно изобретението, серните агрегати за предпочитане се използват като носител за сулфид-окисляващата бактерия. Под серни агрегати се разбират

серни частици с диаметър, значително по-голям от тези с размер около 1µm, срещащи се в серни золи. Предпочитаните серни агрегати имат диаметър най-малко 50µm. Тези серни агрегати са образувани когато серната концентрация е достатъчно висока; алтернативно, серните агрегати могат да бъдат добавени като такива в началото на отделянето на биологичния сулфид.

Преимуществено, реакторът, който се използва е снабден с вътрешен утайтел, така че да се отдели биомасата и най-малко част от сярата на течния изтичащ поток в реактора. Пример на реактор с вътрешен утайтел е така наречения реактор с въздушен байпас, както е показано на фиг.1. Реакторът, показан на фиг.1 е разделен вертикално на две камери (1) и (2), в които има съответно възходящ и низходящ поток. Отпадналата вода се подава по линия 3, а пречистената вода се извежда по линия 4. Въздух се подава през (5) и създава вертикалния поток в реактора. Създава се възможност сярата да се утаи в утайтела (6) и да се върне обратно на дъното на реактора през отворите. Бистрата вода може да бъде изтеглена през преливника (7) и линията (4). Всеки излишък от утайката и/или сярата може да бъде отделен през линия (8). Използваният въздух се изпуска навън през отвор (9).

Друг пример на реактор, в който биомаса и (част от) сярата в реактора са разделени е реакторът с флуидизиран слой. В такива реактори, утайтелят е интегриран в аеробния реактор.

Реакторът, в който се осъществява окисляването на сулфида до сярата е преимуществено реактор, в който се поддържа вертикална циркулация посредством газов поток,

съдържащ кислород. Реакторът с въздушен байпас, както е описан на фиг.1 може също да бъде използван за тази цел. Реактор, в който вертикалната циркулация може да бъде поддържана посредством газов поток, съдържащ кислород е известен например от Европейско патентно описание EP-A-24758.

До голяма степен е възможно, обаче, отделянето на сярата и по желание биомасата, да се осъществи във вторичен утайтел при низходящия поток на реактора, и да се рециклира отделения материал изцяло или частично към реактора. Подобно разположение може да бъде комбинирано с "реактор с фиксиран филм", в който бактерията нараства както върху фиксирания носител, така и върху серните агрегати.

По-нататък, беше открито предимството да се използва увеличено количество утайка в анаеробния реактор, в частност обем на сулфида в реактора повече от 100 mg/l.h, и по-специално повече от 200 mg/l.h. Обаче, съдържанието на сулфида не трябва да бъде високо, за предпочитане не по-високо от 1000 mg/l.h, за да се избегне нежелателно концентриране на серния разтвор и нежелателно висока концентрация на сулфида в изтичащия поток. Концентрацията на сулфида в изтичащия поток за предпочитане трябва да бъде по-малко от 50 mg/l, още по за предпочитане по-малко от 20 mg/l.

Желаната сулфидна концентрация може да бъде регулирана, чрез разреждане на входящия поток с изцяло или частично пречистена отпадна вода. Променящите се концентрации при подаване могат да бъдат регулирани чрез адаптиране на рециклиращия поток.

Бактериите, които могат да бъдат използвани в съответствие с настоящото изобретение принадлежат към групата на безцветните серни бактерии, включваща *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Sulfolobus* и *Thermotrix*.

Би било желателно, в много случаи да се контролира окисляването на сулфида до сяра по такъв начин, че от една страна, в изтичащия поток да остава колкото е възможно по-малко сяра и от друга страна, по-нататъшното окисляване до силно окислени серни съединения е по същество намалено. Окисляването може да бъде контролирано, чрез регулиране на подавания кислород или чрез регулиране на количеството на бактериите в реактора. Когато подаваният кислород се използва за контролиране на реакцията, за предпочитане е в реактора да се подава 0.5 - 1.5 мола кислород на мол сулфид. Когато количеството на бактериалната маса се използва за контролиране на реакцията, съотношението на сулфида към бактериалната маса е за предпочитане да бъде най-малко 10mg S²⁻ на mg азот в бактериалната маса, за предпочитане най-малко 20 mg, и още по-за предпочитане най-малко 30 mgS²⁻/mgN.h. Концентрацията на кислород може да варира в широк обхват и за предпочитане да бъде в обхвата от 0.01 - 9.0 mg O₂ на литър от материала, присъстващ в реактора. По-за предпочитане концентрацията на кислород е в обхвата 0.01 - 1.0 mg/l. Преимуществено въздухът се използва, като кислород, съдържащ газ.

Беше открито, че висока концентрация от натриеви йони и други моновалентни катйони, такива като други йони на алкални метали имат обратен ефект върху тенденцията за утаяване на елементарната сяра и следователно върху

нейната полезност като носител. Следователно предположенията са направени така, че концентрацията на моновалентни катйони е по-ниска, например 0.25 мола/л, по време на окисляването на сулфида до сяра. Двувалентни и поливалентни катйони, такива, като магнезий, беше открито, че влияят по-малко при флокулацията на сяра, така че такива метални йони могат с предимство да присъстват в процеса. По-нататък присъствието на двувалентни или поливалентни метални йони, изглежда противодейства на обратния ефект на моновалентни йони и като резултат, по-ниския лимит за моновалентни катйони, споменат по-горе, може да бъде по-висок ако обработваната отпадна вода съдържа напр. магнезиеви йони, за предпочитане в концентрация от 1-100 mg/l.

За предпочитане е рН в реактора да не надвишава 9.5 по време на процеса, съгласно изобретението. По-ниската стойност на рН не е от значение; то може да бъде под 5, тъй като е известно, че сулфид-окисляващите бактерии нарастват при ниско рН - 0.5. В практиката за предпочитане е рН да бъде в обхвата 7.5 - 9.0.

Когато се пречиства отпадната вода, съдържаща висока концентрация на сулфид, окисляването може също да се осъществи в два етапа, където контролираните условия са приложени в първия етап, както е описано по-горе и остатъчни количества на сулфид и сяра се окисляват по-нататък, заедно с евентуално присъстващата органична материя в последваща обработка.

Методът, съгласно изобретението може да бъде използван за пречистване на отпадна вода или други водни потоци, съдържащи сулфид или други серни съединения,

способни да се окисляват до елементарна сяра, такива като меркаптани, тиофеноли, диалкил сулфиди, дисулфиди, полисулфиди, въглероден дисулфид и др.

Настоящият метод може също да бъде използван като част от обработката на отпадни потоци, съдържащи окислени серни съединения, такива като сулфат, сулфид, тиосулфат сулфонове киселини, сулфоксиди и др. След това окислените съединения могат първо да бъдат редуцирани анаеробно, за предпочитане биологично, до сулфид, който последователно се превръща в сяра, съгласно метода описан по-горе. В частност, сяро- и сулфат-редуциращите бактерии (SRB), такива като видове от рода на *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, *Thermodesulfobacterium*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* и *Desulforomas* могат да бъдат използвани за анаеробния етап, т.е. редукция на серни съединения до сулфид.

Пример 1

В смесен реактор, с капацитет 8 l, сулфид-съдържащата вода (сулфидно захранване: 0.5g/h; сулфидно количество: 12kg:m³.ден) се обработва с сулфид-окисляващи бактерии в присъствието на кислород (2-4 mg/l) при рН 8, с време на престой 10 часа. Получава се сулфат с добив няколко процента, докато останалата (>95%) част от продукта е елементарна сяра.

Концентрацията на елементарна сяра варира от 700 mg/l до 6 g/l. Беше открито, че увеличената сярна концентрация предизвиква силно нарастване на скоростта на утаяване на

сярата. Фиг.2 показва профила на утаяване на пробата, взета от реактора, като функция на сяратата концентрация.

Пример 2

В реактор с въздушен байпас (вертикален реактор с подаване на въздух отдолу и вътрешен утайтел на върха, както е описано на фиг.1) с капацитет 2 l, сулфид-съдържаща вода (Сулфидна концентрация 500mg/l; сулфидно количество 12kg/m³.ден) се обработва с сулфид-окисляващи бактерии при рН 8, с време на престой 1 h. Концентрацията на елементарна се задържа между 2 и 4 g/l. Благодарение на вътрешния утайтел, повече от 95% от сярата остават в реактора. Фиг.3 показва утаяващия профил на проба, взета от този реактор (горната линия) в сравнение с подобна проба, взета от смесения реактор (по-ниската линия). Той показва по-ефективно отделяне на сярата в реактора с въздушен байпас, което позволява този реактор да работи без допълнителен носител.

Пример 3

В реактора с въздушен байпас, както е показан на фиг.1, с капацитет 10m³, сулфид-съдържащият поток (сулфидна концентрация 300 mg/l; сулфидно количество 2.5 kg/m³.ден) се обработва с сулфид-окисляващи бактерии при рН 8.5, с време на престой 3 1/3 часа. Концентрацията на елементарна сяра се задържа над 3 g/l благодарение на действието на вътрешния утайтел. Кислородната концентрация в целия реактор се задържа между 0.01 и 0.5 mg/l, променяйки се с промяната на сулфидното количество на подаваната вода. Чрез контролиране на подаването на въздуха за окисляване, се

постига ефективност на отделянето на сулфида по-висока от 99%, докато между 90 и 100% от отделения сулфид се превръща в елементарна сяра.

Патентни претенции

1. Метод за пречистване на отпадна вода, съдържаща сулфид, състоящ се в окисляване на сулфида до елементарна сяра, в реактор със сулфид-окисляващи бактерии в присъствието на кислород и отделяне от отпадната вода най-малко на част от сярата, образувана по време на окисленето, характеризиращ се с това, че част от елементарната сяра от отпадната вода се рециклира в реактора по такъв начин, че се поддържа концентрация на елементарната сяра най-малко 1 g/l.

2. Метод, съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че серните агрегати се използват като носител за сулфид-окисляващите бактерии.

3. Метод, съгласно претенции 1 или 2, характеризиращ се с това, че сярата се отделя от средата на реактора, като е използван вътрешен утайтел в реактора.

4. Метод, съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че окисляването се осъществява в реактор, където вертикалната циркулация се поддържа посредством кислород - съдържащ газов поток.

5. Метод, съгласно претенции 1 или 2, характеризиращ се с това, че сярата се отделя от течния поток, като се използва външен утайтел, извън реактора.

6. Метод, съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че бактериите са прикрепени към фиксиран филм

7. Метод, съгласно всяка от предшестващите претенции, характеризиращ се с това, че в реактора се поддържа концентрация на елементарна сяра най-малко 2 g/l.

8. Метод, съгласно всяка от предшестващите претенции, характеризиращ се с това, в реактора се поддържа концентрация на елементарна сяра най-малко 3 g/l.

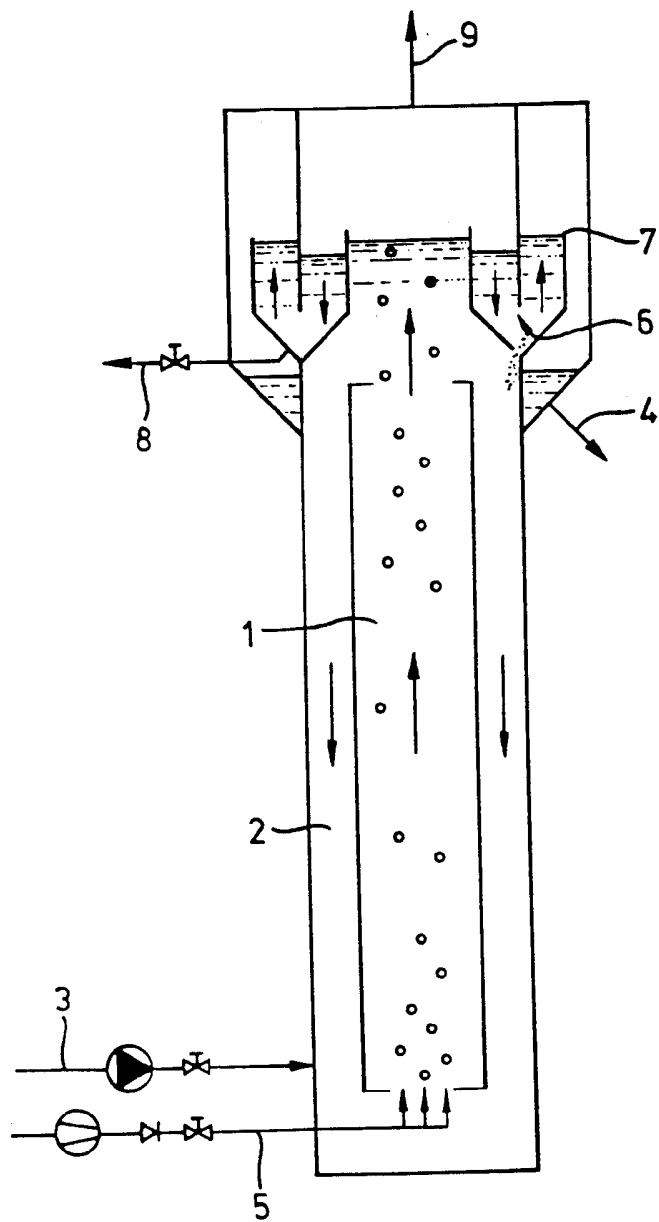
9. Метод, съгласно всяка от предшестващите претенции, характеризиращ се с това, че сулфидното обемно натоварване е повече от 200 mg/l.h.

10. Метод, съгласно всяка от предшестващите претенции, характеризиращ се с това, че най-малко част от присъстващите катиони в реактора са двувалентни или поливалентни метални йони.

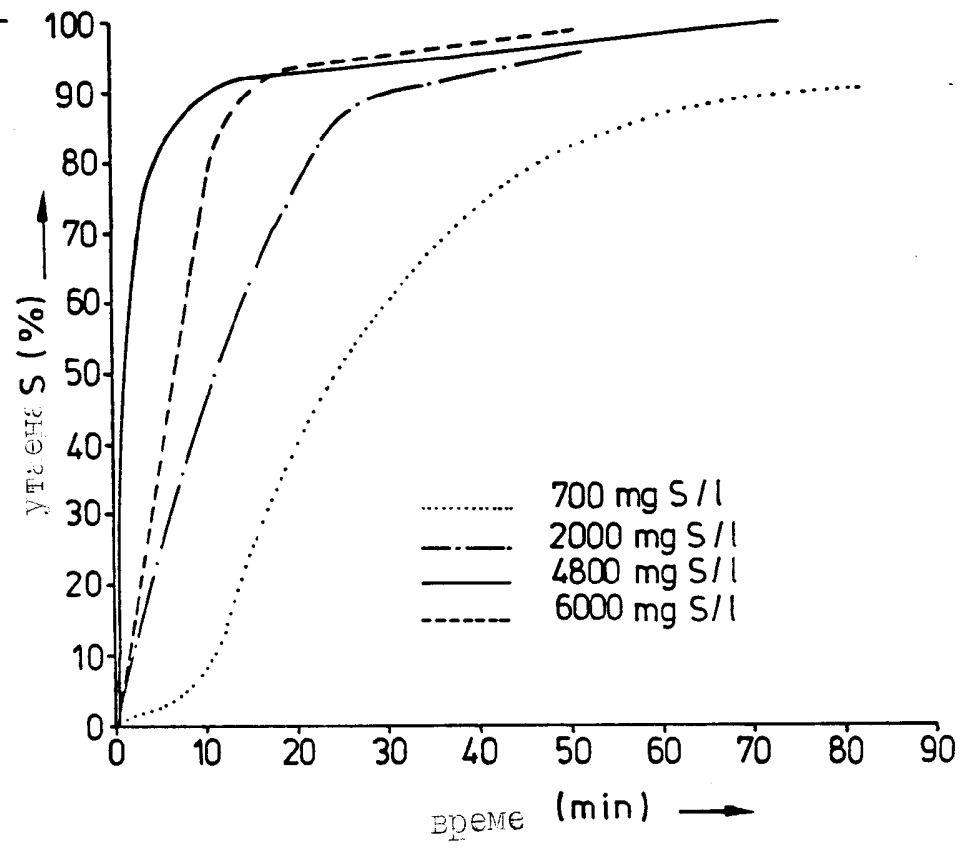
11. Метод за пречистване на отпадна вода, съдържаща окислени серни съединения, такива като сулфат или сулфид, чрез обработване на отпадната вода със сулфат-редуциращи бактерии и последователно обработване на получената сулфид-съдържаща вода с сулфид-окисляващи бактерии в присъствието на кислород, до елементарна сяра, характеризиращ се с това, че сулфид-съдържащата вода се пречиства като се използва метода, съгласно всяка една от предшестващите претенции.

1/2

СНТ. - 1



Фиг. - 2



Фиг. - 3

