

(19)



VALSTYBINIS PATENTŲ BIŪRAS

(10) **LT 3624 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3624**

(51) Int.Cl.⁵: **C02F 3/26**

(21) Paraiškos numeris: **IP1556**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(60) SU duomenys: **PCT/NL 91/00059, 1991 04 11 SU 5010587, 1991 12 11**

(31,32,33) Prioritetas: **9000877, 1990 04 12, NL 9000878, 1990 04 12, NL**

(72) Išradėjas:
Cees Jan Nico Buisman, NL

(73) Patent savininkas:
PAQUES B. V., T. de Boerstraat 11, P. O. Box 52, 8560 Ab Balk, NL

(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabalienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Vandens, turinčio savo sudėtyje sieros junginių, perdirbimo būdai

(57) Referatas:

Siūlomas vandens, turinčio savo sudėtyje sulfido, perdirbimo būdas, kuriame sulfidas oksiduojamas aerobiniame reaktoriuje su maksimalia sulfidinės pulpos įkrova. Minimali sulfidine įkrova sudaro mažiausiai 10 mg sulfido/mg azoto, esančio pulpoje, per valandą. Ši pulpos įkrova apskaičiuojama oksiduojančios sulfidą biomasės dalimi. Minimali sulfido įkrova taip pat gali sudaryti 25 mg sulfido/litru reaktoriaus medžiagos per valandą. Didelė sulfido dalis gali oksiduotis iki elementinės sieros, kuri po to atskiriama ir panaudojama pakartotinai. Nutekamieji vandenys, kuriuose be įvairių sulfido koncentracijų, taip pat gali būti organinė medžiaga, išvalomi, taikant dviejų stadijų aerobinį būdą, tuo tarpu pluoštinės bakterijos nekliudo. Sulfido pašalinimo būdas gali būti taikomas nutekantiųjų vandenų, turinčių savo sudėtyje dideles koncentracijas sieros junginių, tokių kaip sulfato, sulfito ir tiosulfato, perdirbimui, pirmiausia redukuojant šiuos sieros junginius aerobinėje stadijoje. Sunkieji metalai pašalinami iš vandens, pridėdami į vandenį sulfido ir nusodinant metalus sulfidų pavidalu: sulfido galima pridėti redukuojant jau esančius sieros junginius.

Šis išradimas priskiriamas nutekamųjų vandenų perdirbimo sričiai. Būtent, šis išradimas skirtas vandens, turinčio savo sudėtyje sulfido arba aukštesnių oksidacijos laipsnių sieros junginių, tokių kaip sulfato, sulfido arba tiosulfato perdirbimo būdui, be to, tame vandenyje taip pat gali būti organinė medžiaga.

Pagal šio išradimo būdą sieros junginiai oksiduojami reaktoriuje su pulpa (biomase), kurioje yra aerobinių bakterijų. Be to, išradimas skirtas sunkiųjų metalų pašalinimui iš nuotakų, nusodinant tuos sunkiuosius metalus sulfidų pavidalu.

Sieros junginių, tokių kaip sulfido, buvimas nutekamuosiuose vandenyse sukelia daug neigiamų pasekmių, tokių kaip:

- korozinį poveikį plienui ir betonui;
- didelį cheminį poreikį deguoniui (CHPD), dėl kurio, itekėjus nutekamiesiems vandenims, sumažėja deguonies priimančiame vandens baseine, be to, aplinkos užteršimą ir/arba didelius mokesčius už aplinkos teršimą;
- toksinį poveikį žmogui ir gyvūnams;
- stiprų nemalonų kvapą.

Nors sulfidą iš nutekamųjų vandenų galima pašalinti chemiškai oksiduojant, desorbuojant ir nusodinant, biologiniai valymo metodai jau tapo reikšmingesni. Biologiškai sulfidą galima pašalinti, naudojant fototropines sieros bakterijas (taip pat susidaro siera), o taip pat naudojant denitrifikuojančias bakterijas. Taip pat sulfidas gali virsti sulfatu aktyvuotoje pulpoje bakterijų, vartojančių deguonį, dėka. Sieros susidarymas, taikant vartojančias deguonį bakterijas, turi privalumų, palyginus su fototropinių bakterijų pa-

naudojimu, nes aerobinis virtimas vyksta žymiai greičiau negu anaerobinis (fototropinis) virtimas, o ir šviesos padavimas tankios dujinės aplinkos sieros reaktoriui nėra lengvas uždavinys, tuo tarpu deguonis gali būti tiekiamas aerobiniam reaktoriui paprastu būdu be problemų. Denitrifikuojančių bakterijų atveju būtinas nitratas.

Sulfido pavertimo siera, o ne sulfatu privalumai:

- 10 - reikia žymiai mažiau deguonies ir, tuo pačiu, žymiai mažiau sunaudojama energijos;
- procesas vyksta žymiai greičiau;
- gaminama mažesnė biologinė pulpa;
- 15 - nesusidaro sulfatas ar tiosulfatas;
- galima pakartotinai panaudoti sierą.

Sulfido pašalinimo iš nutekamųjų vandenų būdas, oksiduojant sulfidą iki elementinės sieros, yra žinomas (Niderlandų patentinė paraiška Nr. 8801009), kur sieros susidarymas gali būti pagreitinamas, paduodant mažiau deguonies negu būtina sulfato susidarymui. Nors, taikant šį žinomą būdą, susidaro nemaži sieros kiekiai, tačiau būtina gerinti šį būdą tirpių sieros junginių, tokių kaip sulfido ir sulfato susidarymo sumažinimui iki minimumo.

Kita problema, susijusi su biologinėmis nutekamųjų vandenų perdirbimo sistemomis yra ta, kad sulfatas turi neigiamos įtakos valymo efektyvumui ir pulpos išlaikymui, valant nutekamuosius vandenius aerobiniu būdu, kurio pagrindą sudaro aktyvuotas pulpos taikymas. Viena iš priežasčių yra ta, kad besioksiduojantis sulfidas gali inicijuoti pluoštinių bakterijų, tokių kaip *Thiothrix* ir *Beggiatoa* dauginimąsi perdirbimo įren-

giniuose. Šios pluoštinės bakterijos neleidžia pulpai efektyviai nusėsti, todėl pulpa išplaunama (sumažėja tūris). Šis reiškinys turi dvi neigianas pasekmes:

5 a: sumažėja nutekamųjų vandenų perdirbimo įrenginio efektyvumas ir tuo pačiu valymo produktyvumas;

b: padidėja mokesčiai dėl junginių, turinčių didelį poreikį deguoniui įkrovos padidėjimo, išplovus pulpą.

10

Esant dideliems kitų sieros junginių kiekiams, pavyzdžiui, daugiau kaip 350-500 mg/l sieros arba, esant sieros ir nutekamųjų vandenų poreikio deguoniui santykiui (CHPD/S) mažiau už 10, atsiranda sunkumų, anaerobiškai perdirbant nutekamuosius vandenį, nes susidaręs sulfidas inhibuoja gaminančias metala bakterijas. Vienok, anaerobinis nutekamųjų vandenų valymas bendrai turi privalumų, palyginus su aerobiniu valymu: mažai suvartojama energijos, pulpa nedaug padidėja, gaunamas metanas ir t.t. Taigi, reikia tokio būdo, kuriame organiniai nuotakai būtų valomi anaerobiškai, esant netgi dideliame sieros junginių kiekiui juose.

15

20

25

30

35

Anaerobinio nutekamųjų vandenų, turinčių savo sudėtyje sieros junginių, perdirbimo būdas yra žinomas (Europos patentinė paraiška Nr. 0241999, kur nutekamieji vandenys, kuriuose yra sulfato, valomi anaerobiniu būdu, redukuojant sulfatą iki sulfido. Sulfidas po to pašalinamas iš nutekamųjų vandenų sieros vandenilio (H_2S) pavidalu. Šio būdo trūkumai yra tie, kad būtina matuoti (reguliuoti) pH, pašalinant sulfidą iš vandens pakankamu laipsniu, ir tai, kad sieros vandenilis po to turi būti atskiriamas nuo metano ir bet kurių kitų dujų, tuo būdu susidaro nuotakai, kurių negalima pritaikyti paprastai. Be to, jei sulfidinė įkrova yra didelė, anaerobinės bakterijos gali intoksikuotis.

Bendrai yra žinoma, kad sunkieji metalai net labai mažomis koncentracijomis yra nepageidautini dėl didelio jų toksiškumo žmogui ir gyvūnams. Įprasti pašalinimo metodai, tokie kaip hidroksidų sudarymas ir atskyrimas, grįžtamas osmosas ir jonopakeitimas yra sudėtingi ir neduoda pageidaujamo rezultato.

Sieros junginių ir sunkiųjų metalų jonų pašalinimo būdas yra žinomas (Tarptautinė patentinė paraiška W080/02281).

Šiame būde redukuojančios sulfatą bakterijos auginamos fermentatoriuose, esant maitinamam tirpalui ir daliai perdirbamų nutekamųjų vandenų, o vandeninis gauto sulfido tirpalas paduodamas į nusodintuvą kartu su likusiu nutekamųjų vandenų tūriu. Metalų sulfidai nusodintuve nusėdę dribsnių pavidalu, ypač, kai nutekamuosiuose vandenyse yra geležies (III) jonų.

Metalų, kuriuos galima nusodinti tarpe paminėtas švinas, gyvsidabris, kadmis, geležis, varis, nikelis, cinkas, kobaltas, manganas ir sidabras. Tačiau šiuo būdu negalima visiškai pašalinti sulfato ir/arba sulfido.

Rasta, kad sieros susidarymas gali būti pagreitinamas, taikant vandens, turinčio sulfido, valymo būdą, kuriame sulfidas oksiduojamas reaktoriuje, naudojant pulpą su aerobinėmis bakterijomis, o aerobiniame reaktoriuje palaikoma minimali sulfido įkrova.

Pirmu šio išradimo aspektu būdas skiriasi tuo, kad pulpos įkrovą reaktoriuje sudaro bent 10 mg sulfido/mg azoto, esančio pulpoje per valandą, pulpos įkrova apskaičiuojama oksiduojančios sulfidą biomasės dalimi.

Sekančiu aspektu būdas vykdomas dviem stadijomis, pirmoje stadijoje bent dalį sulfido iki elementinės sieros

pirmame aerobiniame reaktoriuje su minimalia sulfido įkrova, o antroje stadijoje toliau oksiduojant iki sulfato antrame aerobiniame reaktoriuje.

- 5 Kitu išradimo aspektu būdas taikomas, turinčio didelius sieros junginių kiekius, perdirbimui, kur sieros junginiai pradžioje redukuojami iki sulfido anaerobiniu būdu, o gautas sulfidas po to oksiduojamas aerobiniame reaktoriuje su minimalia sulfido įkrova.

10

- Dar kitu išradimo aspektu būdas taikomas sunkiųjų metalų jonų pašalinimui, kuriame vanduo, turintis sulfido jonų, reaguoja su sunkiųjų metalų jonais, susidarant metalų sulfidams, o po to nusėdęs sulfidas oksiduojamas iki elementinės sieros aerobiniame reaktoriuje su minimalia sulfidine aerobinio reaktoriaus įkrova.

15

- Būtina minimali sulfido įkrova pagal išradimo būdą geriau išreiškiama, kaip sulfido pulpos įkrovos, t. y. esančio aerobiniame reaktoriuje sulfido kiekio per laiko vieneta santykis su bakterijų pulpos mase, kuri oksiduoja sulfidą. Pulpos įkrovą sudaro bent 10 mg S/mg N per valandą. Čia bakterijų kiekis (biomasė) nustatomas pagal azoto kiekį jose. Nustatyta, kad, kai sulfido pulpos įkrova yra mažesnė negu 10 mg S/mg N per valandą, susidaro beveik vien tik sulfatas, kuris apamai nėra pageidaujamas, nes sulfato negalima atskirti atitinkamu būdu nuo ištekiančio perdirbamo srauto, o tuo tarpu elementinė siera, kuri susidaro, esant didesnėms pulpos įkrovoms, gali būti lengvai atskirta. Geriau, kai pulpos įkrova sudaro bent 20 mg S/mg N per val., o dar geriau - bent 30 mg S/mg N per val. Daugeliu atvejų, esant pulpos įkrovai apie 35 mg S/mg N per val. ir daugiau, gaunama vien tik elementinė siera.

20

25

30

35

Šiame išradime sulfidas apima visus divalentės sieros organinius joninius ir nejoninius junginius, tokius kaip sulfidą (S^{2-}), hidrosulfidą (HS^-), vandenilio sulfidą (H_2S) ir atitinkamas polisulfidines medžiagas.

Nutekamuoju vandeniu yra bet koks skystis vandens pagrindu, turintis bent vieną komponentą, tokį kaip sieros junginys, kuris turi būti pašalinamas iš jo.

- 5 Aerobinio reaktoriaus pulpoje yra oksiduojančių siera bakterijų, pavyzdžiui, *Thiobacillus* ir *Thiomicrospira*, rūšių.

- 10 Šiame būde naudojama pulpos įkrova gali būti gaunama, pasirenkant atitinkamų nutekamųjų vandenų sulaikymo aerobiniame reaktoriuje laiką arba kitus parametrus, tokius kaip pulpos kiekis reaktoriuje, sulfido koncentraciją arba deguonies koncentraciją nutekamuosiuose vandenyse.

- 15 Nustatyta, kad deguonies koncentracija nėra šio išradimo būdo kritinis parametras. Ji gali būti plačiame diapazone ir yra geriau 0,1-9,0 mg O₂ ribose, o dar geriau sudaro apytiksliai 4 mg O₂ litrai medžiagos,
- 20 esančios reaktoriuje.

- Šio išradimo būde pulpos įkrova yra netikėtai didelė, palyginus su žinomais būdais. Tai parodyta A lentelėje. Įprastuose aerobiniuose procesuose pulpos įkrova sudaro
- 25 mažiau 0,1 mg S/mg per val.

Lentelė A

Sulfido pulpos įkrova (mg S/mg per val.)	Sieros išeiga procentais nuo visos sulfido įkrovos
0-10	0
10-20	0-75
20-30	75-95
30-35	95-100
>35	100

5 Pulpos kiekis (biomasė) A lentelėje išreiškiamas azoto kiekiu bakterijose. Norint apskaičiuoti sausos masės kiekį pagal šią išraišką, tą skaičių reikia padauginti iš koeficiento 8,3. A lentelėje aiškiai matyti, kad, norint visą sulfidą paversti siera, pulpos įkrova turi būti didesnė negu 35 mg S/mg N per val.

10 Šio išradimo būde reaktoriuje naudojama biomasė yra bioplėvelių, kurios sujungiamos su nešikliu, pavidalo. Tinkami šiam tikslui nešikliai apima bet kokią polimerinę ar kitokią medžiagą, tokią kaip poliuretanai, polietilenas, polipropilenas, polichlorvinilas ir t.t.

15 Geriau, kai būdo metu elementinė siera susidaro kaip vienintelis arba praktiškai vienintelis sieros produktas. Šį produktą gali atskirti nuo ištekančio vandeninio srauto filtruojant, centrifuguojant, nusodinant ir t.t.

20 Siekiant išvengti labiau oksiduotų sieros junginių susidarymo, sulfido koncentracijos lygis ištekančiame iš reaktoriaus sraute, kuriame susidaro siera, būna kaip galima minimalesnis; geriau, kai ta koncentracija sudaro 0,5-30 mg S²⁻ litrui ištekančio srauto.

25 A lentelėje pateiktos reikšmės tinka tik nutekamųjų vandenų srautams, kuriuose nėra organinės medžiagos.

30 Esant organinei medžiagai nutekamuosiuose vandenyse, išauga papildoma biomasė, kuri neoksiduoja sulfido, o dėl to azoto kiekis visoje biomasėje padidėja, palyginus su tuo, kuriuo remiasi A lentelė. Tuo atveju, kai nutekamuosiuose vandenyse yra organinės medžiagos, tam tikru sulfido pavertimo elementine siera parametru gali būti paviršinė sulfido įkrova (suprantama, kad paviršius tai yra bioplokštelės paviršius). Šio parametro reikšmės pateikiamos B lentelėje.

B lentelė

Paviršinė sulfido įkrova (g S/m ² , para)	Sieros išėiga procentais nuo visos sulfido įkrovos
0-10	0-80
10-20	80-95
20-25	95-100
25	100

- 5 Taigi, šio išradimo būdas vykdomas geriau esant paviršinei sulfido įkrovai bent 10 g S/m². para, o dar geriau 20-25 g S/m². para. Kai nėra jokios orgaininės medžiagos, galima naudotis reikšmėmis, pateiktomis A lentelėje.
- 10 Rasta, kad šio išradimo būde pH rodiklis aerobiniame reaktoriuje neturi viršyti 9,0. Žemutinė pH rodiklio riba nėra kritinis parametras; jis gali būti žymiai mažesnis už 5, nes žinoma, kad oksiduojančios siera bakterijos auga, esant pH rodikliui mažiau už 0,5.
- 15 Minimali reaktoriaus sulfido įkrova, kuri yra būtina efektyviam sulfido pavertimui, taip pat gali būti naudojama dviejų stadijų procese, kur
- 20 a) bent dalis sulfido oksiduojama iki elementinės sieros pirmame aerobiniame reaktoriuje;
- b) gautas (a) etape skystis, kuriame yra elementinės sieros ir gali būti sulfido bei kitų komponentų,
- 25 paduodamas į antrą aerobinį reaktorių, kuriame siera ir sulfidas oksiduojami iki sulfato. Atskyrimo etapas gali būti tarp (a) ir (b) stadijų, kuriame pašalinama pagrindinė elementinės sieros dalis.

Tai turi ypatingų privalumų tada, kai valomas vanduo yra toks, kuriame normaliomis perdirbimo sąlygomis išaugtų nepageidaujamos *Thiothrix* ir *Beggiotoa* rūšių pluoštinės bakterijos. Tai gali atsitikti tada, kai valomas vanduo, kuriame yra sulfido stipriai užterštas organiniais teršalais.

Minimali sulfido įkrova gali būti išreiškiama, kaip minimalus sulfido kiekis biomasės vienetui per valandą, kaip nurodyta aukščiau. Ji taip pat gali būti išreiškiama minimaliu sulfido kiekiu litrui medžiagos, esančios pirmame aerobiniame reaktoriuje per valandą. Tuo atveju minimali sulfido įkrova sudaro 25 mg S/l. val.

Netikėta, kad sulfido įkrovos padidinimas pirmame aerobiniame reaktoriuje, t. y. sulfido koncentracijos padidinimas, perdirbimo laiko sumažinimas ir/arba perdirbimo tūrio sumažinimas, pagerintų sieros pašalinimo ir kitų teršalų antrinio aerobinio perdirbimo efektyvumą.

Bendrai, šis išradimas pagerina pulpos išlaikymą antroje aerobinio valymo stadijoje. Tai parodyta C lentelėje, kurioje pateikti bandymų rezultatai, gauti naudojant reaktorių, aprašytą Niderlandų patento Nr. 8801009 paraiškoje (sulfido pavertimui siera).

C lentelė

Rezultatai po dviejų savaičių

30

	CHDS efektyvumas	Tūrio sumažėjimas
Dviejų stadijų būdas (išradimas)	76	labai nežymus
Vienos stadijos būdas (įprastas)		stiprus

D lentelėje pateikta būdo parametru pasikeitimo įtaka sulfido pašalinimo efektyvumui ir pluoštinių bakterijų augimui.

5

D lentelė

Sunaudo- jimas (l/val.)	Hidrauli- nio iš- laikymo laikas (val.)	Sulfido koncent- racija įtekant (mg/l)	Sulfido įkrova (mg S ²⁻ /l per val.	Sulfido koncent- racija ištekant (mgS ²⁻ /l)	Thiothrix/ Beggiatoa augimas
75	0,3	140	525	14	-
15	1,3	140	105	25	-
1,5	13,3	140	10,5	0,5	++
15	1,3	25	18,8	2,0	++
71	0,3	3,0	10,5	0,0	++

10

Iš D lentelės seka, kad tik hidraulinio išlaikymo laikas ir tik sulfido koncentracija nutekamuosiuose vandenyse neturi tiesioginės įtakos pirminio aerobinio valymo efektyvumui.

15

Atvirkščiai, žymus nepageidaujamų pluoštinių bakterijų, oksiduojančių sierą, augimas vyksta, esant sulfido įkrovai mažiau už apytiksliai 20 mg S²⁻/l per val. Tokiu būdu minimali sulfido įkrova šiame būde turi būti 25 mg S/l per val. Geriau, kai sulfido įkrova yra bent 25 mg S/l per val, ir dar geriau - bent 100 mg S/l per val. Sulfido įkrova, viršijanti 1000 mg S/l. per val. visai nebus naudojama, nes būtų neleistinos sąnaudos. Tokiu būdu, didelių koncentracijų nutekamųjų vandens srautus būtina praskiesti iki valymo.

20

25

Sulfidas dviejų stadijų būde gali oksiduotis iki sieros ir/arba sulfato, priklausomai nuo išlaikymo laiko ir deguonies koncentracijos. Daugeliu atvejų geriau oksi-

duoti sulfidą iki sieros, nes ją patogiau pašalinti, nusodinant, centrifuguojant arba filtruojant. Šiam tikslui naudojamas ribotas deguonies kiekis. Sulfidas oksiduojamas pirmame, palyginus mažame aerobiniame reaktoriuje su didelėmis sąnaudomis (išlaikymo laikas nuo keleto dešimčių minučių iki kelių valandų), o kiti oksiduojami komponentai po to pašalinami palyginus dideliame reaktoriuje, kuriame išlaikymo laikas ilgas (pavyzdžiui 24 valandos).

10

Elementinės sieros atskyrimo įrenginys gali būti patalpintas tarp dviejų reaktorių. Ištekantis perdirbtų nutekamųjų vandenų srautas yra didesne dalimi arba visai be sieros junginių.

15

Šis išradimo būdas gali būti taip pat taikomas anaerobiniam nutekamųjų vandenų valymui, net jei juose yra dideli sieros junginių kiekiai, kurio dėka jie dideliu laipsniu išvalomi nuo sieros junginių. Sieros junginiai, kaip aprašyta aukščiau, redukuojami iki sulfido anaerobiniame reaktoriuje, o sulfidas po to pašalinamas, oksiduojant iki elementinės sieros. Kai sieros junginių koncentraciją perdirbamame vandenyje yra labai didelė, dalis išvalyto vandens geriau percirkuliuojama į vandenį, kuris turi būti valomas. Geriau, kai percirkuliuojama į vandenį, kuris turi būti valomas. Geriau, kai percirkuliavimo kartotinumai (santykis tarp vandens kiekio, kuris percirkuliuojamas į anaerobinį reaktorių ir išvalyto vandens kiekio, kuris išmetamas) pasirenkamas toks, kad sieros koncentracija anaerobiniame reaktoriuje būtų mažiau 800 mg S/l, o dar geriau - mažiau 350 mg S/l.

35

Būdas gali būti taikomas nutekamųjų vandenų perdirbimui, kuriuose yra skirtingų sieros junginių beveik bet kokiomis koncentracijomis. Tai gali būti neorganiniai sieros junginiai, tokie kaip sulfatas, sul-

fitas, tiosulfatas, tetrationsatas, elementinė sierra ir panašiai, o taip pat organiniai junginiai, tokie kaip anglies disulfidas, dialkilsulfidai, dialkildisulfidai, merkaptanai, sulfonai, sulfoksidai, sulforūgštys ir panašiai. Būdas ypač tinka, perdirbant vandenį, turintį savo sudėtyje sulfatų, sulfitų ir tiosulfatų.

Bakterijos, tinkamos redukuojant sieros junginius iki sulfido, apima svarbiausias bakterijų, redukuojančių sierą ir sulfatą, rūšių grupes, tokias kaip Desulfovibrio, Desulfotomaculum, Desulfomonas, Desulfobulbus, Desulfobacter, Desulfococcus, Desulfonema, Desulfosarcina, Desulfobacterium ir Desulforomas. Bendrai šias bakterijas galima gauti iš anaerobinių kultūrų ir/arba jos pačios išauga anaerobiniuose reaktoriuose.

Percirkuliuojant dalį išvalyto ištekančio srauto į itekantį vandenį, sulfido koncentracija, perdirbant anaerobiškai, sumažėja taip, kad anaerobinė flora (daugiausia bakterijos, gaminančios metaną) neinhibuojama.

Sekantis šio išradimo privalumas tas, kad sulfido pašalinimui nereikia mažinti dalinai išvalytų nutekamųjų vandens pH. Be to nereikia dujinių skruberių, kurie savo ruožtu duoda antrines nuotekas.

Pasirenkant atitinkamą percirkuliavimo kartotinumą, galima perdirbti bet koki nutekamųjų vandens tipą su bet kokia sieros koncentracija. Percirkuliavimo kartotinumai gali keistis plačiose ribose ir būti, pavyzdžiui, 1-10. Kai perdirbamųjų nutekamųjų vandens sieros įkrova yra didelė, percirkuliuojama palyginus nedidelė išvalyto vandens dalis. Tokiu būdu, nutekamieji vandenys, turintys 30 g/l medžiagos, kurios CHDC didelis (apskaičiuotos, kaip sierra), gali būti efektyviai perdirbami šio išradimo būdu.

Valymo įrenginys apima anaerobinio perdirbimo reaktorių, sujungtą su reaktoriumi sulfido oksidavimui iki elementinės sieros, separatorių elementinės sieros atskyrimui ir vamzdį, per kurį dalis ištekančio iš separatoriaus srauto paduodama į anaerobinį reaktorių.

Sieros junginių pašalinimo būdas gali vykti, pavyzdžiui, perdirbimo įrenginiuose, taip schematiškai parodyta 1 pav. Pagal 1 pav. nutekamųjų vandenų srautas 1 paduodamas į anaerobinį reaktorių 2, kuriame organiniai teršalai paverčiami daugiausia metanu, o sieros junginiai paverčiami sulfidu. Susidariusios dujos iš anaerobinio reaktoriaus 2 pašalinamos vamzdžiu (neparodytas). Anaerobinis reaktorius vamzdžiu 3 sujungtas su oksiduojančiu reaktoriumi 4, kur patenkantys sulfidai paverčiami elementine siera bakterijomis, oksiduojančiomis sierą esant tokioms sąlygoms (minimali sieros įkrova, deguonies koncentracija), kad oksiduojant būtinai gaunama siera. Deguonis atitinkamu kiekiu paduodamas per įėjimą 5. Reaktoriuje nebūtinai yra nešiklio oksiduojančioms sierą bakterijoms. Išlaikymo laikas reaktoriuje 4 palyginus trumpas (pavyzdžiui, mažiau 20 minučių). Reaktoriuje 4 perdirbtas vanduo vamzdžiu 6 paduodamas į separatorių 7, kur susidariusi siera atskiriama per išėjimą 8. Po to perdirbti nutekamieji vandenys išskiriami į galutinį srautą 10 ir percirkuliuojantį srautą 11, o tų srautų santykis reguliuojamas įėjime 1, priklausomai nuo nutekamųjų vandenų, kuriuos reikia perdirbti, savybių.

Norint pašalinti sunkiųjų metalų jonus iš vandens, kuriame taip pat yra sieros junginių, šio išradimo būde į vandenį dirbtinai įvedami sulfido jonai, kurie, reaguodami su metalų jonais, sudaro metalų sulfidus, o likęs sulfidas oksiduojamas iki elementinės sieros aerobiniame reaktoriuje su minimalia sulfido įkrova, kaip aprašyta aukščiau.

Sulfido jonų, kurie būtini, gaunant metalų sulfidus, galima pridėti į srautą reaktoriaus įėjime. Geriau, kai sulfido jonai susidaro vandenyje, anaerobiškai redukuojant sieros junginius, kurių gali būti perdirbamame vandenyje ir/arba galima jų pridėti. Jei reikia pridėti sieros junginių, geriau, kad tai būtų elementinė siera.

Geriau kai anaerobinėje sieros stadijoje metalo santykis yra pakankamas visiškam sunkiųjų metalų nusodinimui. Tokiu būdu sulfidas "pagauna" visus sunkiųjų metalų jonus.

Geriau, kai metalų sulfidai ir elementinė siera, susidare valymo procese, pašalinami kartu, pavyzdžiui, nusodinant, filtruojant, centrifuguojant arba flotacijos būdu.

Sieros junginių redukavimui iki sulfido galima pridėti maitinamą terpę (elektronų donorą). Perdirbant vandenį, kuriame nėra organinių teršalų, toks elektronų donoras būtinas. Konkretus pritaikymas apsprendžia pridedamą terpę: vandenilio, anglies oksido ir organinių junginių, tokių kaip skruzdžių rūgštis, cukrus, riebiosios rūgštys, alkoholiai ir krakmolai. Jei būtina, taip pat galima pridėti maitinančių elementų, kaip azotą, fosfatą ir mikroelementus.

Nutekamųjų vandenų, turinčių savo sudėtyje sunkiųjų metalų kuriuos galima perdirbti šio išradimo būdu pavyzdžiai apima gruntinius vandenius, kalnakasybos nuotakus, pramoninius nutekamuosius vandenius, pavyzdžiui, fotografijos pramonėje ir metalurgijoje, ir atidirbusių skruberių nuotakus.

Sunkieji metalai, kuriuos galima pašalinti, taikant šio išradimo būdą, apima visus metalus, kurių sulfidai yra mažai tirpūs. Tai švinas, alavas, bismutas, kadmis,

gyvsidabris, sidabras, cinkas, varis, nikelis, kobaltas, geležis, manganas, chromas, vanadis ir titanas.

5 Metalų sulfidų išlaikymas aerobinėje stadijoje turi būti žymiai trumpesnis, siekiant išvengti per didelio oksidavimo, nes kai sulfidas oksiduojamas visiškai, metalų sulfidai negali išsilaikyti nuosėdose.

10 Palaikant žemą liktinę sulfido koncentraciją aerobinėje stadijoje (mikro-aerofilinis sulfido oksidavimas) ir atskyrimo stadijoje, kur elementinė sierą ir išaugusi biomasė atskiriama nuo vandens srauto, išvengiame pakartotino metalų tirpimo.

15 Ta koncentracija gali keistis labai plačiame diapazone ir gali būti, pavyzdžiui, 0,1-50 mg/l, geriau 1-10 mg sulfido/l. Reikalaujamos sulfido koncentracijos palaikymas gali būti, pavyzdžiui, kontroliuojamas, matuojant sulfido koncentraciją arba oksidacijos-redukcijos potencialą aerobiniame reaktoriuje arba separatoriuje. Oksidacijos-redukcijos potencialas turi būti geriau neigiamas sulfido oksidavimo ir separacijos metu, pavyzdžiui, žemiau - 100 mV. Pastebima, kad oksidacijos-redukcijos potencialas pirmos stadijos metu, t. y. anaerobinio sieros redukavimo metu turi būti - 200 - - 400 mV ribose.

30 Bet kokie sulfido jonai, po atskyrimo stadijos, gali oksiduotis, pavyzdžiui, iki sulfato bet kuriuo jau žinomu būdu (pavyzdžiui, aeruojant arba pridedant peroksido) iki jų išmetimo.

35 Sunkiųjų metalų pašalinimo būdas pagal šį išradimą gali būti vykdomas, pavyzdžiui, įrenginyje, kuris schematiškai pavaizduotas pridedamame pav. 2. Pagal pav. 2 perdirbamas nutekamųjų vandenų srautas (įtekantis) 1 paduodamas į buferinę / maišomą talpą 12. Maitinamas terpes ir elektronų donorų galima pridėti per įėjimą 13.

Tirpalas iš buferinės talpos pašalinamas per išėjimą 14 ir paduodamas į anaerobinį reaktorių 2, kur sieros junginiai redukuojami iki sulfido ir susidaro metalų sulfidai. Metalų sulfidai nusodinami reaktoriaus 2 dugne (neparodyta). Išsiskyrusios anaerobinės proceso metu dujos išleidžiamos per vamzdį 15 į dujų perdirbimo aparatą 16, kur gali vykti degimas ir H_2S išsiskyrimas. Skystis, gautas reduktoriuje 2 ir kuriame yra sulfido, vamzdžiu 3 nuvedamas į aerobinį reaktorių 4, kur vyksta sulfido oksidavimas iki elementinės sieros. Oras į aerobinį reaktorių 4 paduodamas per įėjimą 5. Dujos nuvedamos vamzdžiu 17 į nemalonaus kvapo pašalinimo aparatą 18.

Skystis, kuriame yra sieros, pašalinamas iš aerobinio reaktoriaus 4 per išėjimą 6 ir paduodamas separatorių 7 sieros atskyrimui. Siera atskiriama per išėjimą 8, tuo tarpu išvalytas srautas išteka iš atskyrimo aparato 7 per išėjimą 10.

Perdirbimo sistemos, dirbusios pagal šio išradimo būdą, matavimų rezultatai sumuojami E ir F lentelėse.

E lentelė

Pagrindinių komponentų koncentracija, pašalinant sunkiuosius metalus

Stadija pav. 2	Cinkas (mg/l)	Sulfatas (mg/l)	Sulfidas (mg/l)	Siera (mg/l)	Etanolis (mg/l)	Oksidac.-re- dukc. poten- cialas (mV)
Įtekantis (1)	145	960	0	0	0	150
a (3)	0,5	10	245	0	10	-410
b (6)	<0,1	15	4	205	<1	-300
ištekan- tis (10)	<0,1	15	3	5	<1	-200

a = po anaerobinės stadijos; b = po aerobinės stadijos. Į iŝtekantį srautą pridėta etanolio; taip pat susidaro apie 350 mg/l metalų sulfidų nuosėdų.

5

F lentelė

Kitų metalų koncentracija iŝtekančiame ir ištekančiame srautuose

Metalas	Iŝtekančiame (mg/l)	Ištekančiame (mg/l)
kadmis	0,95	<0,01
geležis		
bendrai	25	0,05
švinas	46	<0,01
varis	0,57	<0,02
kobaltas	0,10	<0,015
nikelis	0,10	<0,015
manganas	7,0	3,5
kalcis	410	275
aliuminis	10	1

10

Pavyzdys

15 Įvertinant sieros ir/arba sulfato susidarymo ir sulfidinės pulpos iŝkrovos sumažėjimo santykį sulfido pašalinimo įrenginyje, sieros susidarymas matuojamas daugeliui stacionarinių situacijų.

20 Eksperimente į reaktorių paduodamas tik sulfidas ir maitinamosios terpės be organinių junginių, todėl N kiekis nustatomas tik oksiduojančia sulfidą biomase.

Rezultatai pateikti 3 pav. Mažiau .10 S/mg N per val, susidaro tik sulfatas. Kai pulpos įkrova sudaro daugiau kaip 10 mg S/mg N per val., didėja sieros išeiga.

- 5 Azoto kiekis bakterijose, oksiduojančiose sierą, matuojamas pagal modifikuotą Kjeldahl metodą, išvystytą Novozamsky et al. (1983) Comm. Soil Science Plant Anal. 14, 239-249.

10

15

20

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vandens, turinčio savo sudėtyje sulfido, valymo būdas, kuriuo sulfidas oksiduojamas reaktoriuje su pulpa, turinčia aerobinių bakterijų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktoriuje yra bent 10 mg sulfido/ mg azoto, esančio pulpoje, per valandą, o pulpos įkrova apskaičiuoja oksiduojančios sulfidą pulpos dalimi.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pulpos įkrova sudaro bent 20 mg sulfido/mg azoto, esančio pulpoje, per valandą.
3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pulpos įkrova sudaro bent 35 mg sulfido/mg azoto, esančio pulpoje, per valandą.
4. Būdas pagal bet kurią iš 1 - 3 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pulpa yra bioplėvelių, kurios sujungiamos su nešikliu, pavidalo.
5. Būdas pagal bet kurią iš 1 - 4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad deguonies koncentraciją reaktoriuje kontroliuoja 0,1 - 9,0 mg/l, geriau 4 mg/l, reikšmių ribose.
6. Būdas pagal bet kurią iš 1 - 5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oksiduoja iš esmės iki elementinės sieros.
7. Būdas pagal bet kurią iš 1 - 6 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sulfido koncentracija ištekančiame iš aerobinio reaktoriaus sraute yra 0,5 - 30 mg/l ribose.

8. Būdas pagal bet kuri iš 1 - 7 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad paviršinė įkrova sudaro
bent 10 mg/m^2 per parą.
- 5 9. Būdas pagal bet kuri iš 1 - 8 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad sulfido įkrovą sudaro
bent 50 mg S/l per valandą.
- 10 10. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad sulfido įkrova sudaro bent 100 mg S/l per
valandą.
- 15 11. Būdas pagal bet kuri iš 1 - 10 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad
- a) bent dalį sulfido oksiduoja iki elementinės sieros
pirmame aerobiniame reaktoriuje,
- 20 b) gautą a) stadijoje skystį, kuriame be elementinės
sieros gali būti sulfido ir kitų komponentų, paduoda
į antrą aerobinį reaktorių, kuriame sierą ir sulfidą
oksiduoja iki sulfato.
- 25 12. Vandens, turinčio savo sudėtyje sulfido, valymo
būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
- a) bent dalį sulfido oksiduoja iki elementinės sieros
pirmame aerobiniame reaktoriuje, o sulfido įkrovą
sudaro bent 25 mg S/l per valandą,
- 30 b) gautą a) stadijoje skystį, kuriame be elementinės
sieros gali būti sulfido ir kitų komponentų, paduoda
į aerobinį reaktorių, kuriame sierą ir sulfidą
oksiduoja iki sulfato.
- 35

13. Būdas pagal 11 arba 12 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad a) stadijoje sulfido įkrova
sudaro bent 50 mg S/l per valandą.
- 5 14. Būdas pagal 11 arba 12 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad a) stadijoje sulfido įkrova
sudaro 100 - 1000 mg S/l per valandą.
- 10 15. Anaerobinio nutekamųjų vandenų, turinčių daug sieros
junginių, perdirbimo būdas, kuriame anaerobinio
perdirbimo metu sieros junginiai redukuojami iki sulfido,
o sulfidas po to pašalinamas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad sulfidą pašalina, taikant būdą
pagal bet kurį iš 1 - 14 punktų.
- 15 16. Būdas pagal 15 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad po sulfido pašalinimo dalį išvalyto vandens
percirkuliuoja į nutekamuosius vandenį, kuriuos reikia
perdirbti.
- 20 17. Būdas pagal 16 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad sieros koncentracija išvalyto percirkuliuojamo
vandens dalyje anaerobinio perdirbimo metu sudaro
mažiau 800 mg S/l, geriau mažiau 350 mg S/l.
- 25 18. Būdo pagal bet kurį iš 15 - 17 punktų panaudojimas
vandens, turinčio savo sudėtyje sulfato, perdirbimui.
- 30 19. Būdo pagal bet kurį iš 15 - 17 punktų panaudojimas
vandens, turinčio savo sudėtyje sulfito, perdirbimui.
- 35 20. Būdo pagal bet kurį iš 15 - 17 punktų panaudojimas
vandens, turinčio savo sudėtyje tiosulfato, perdirbimui.
21. Sunkiųjų metalų jonų pašalinimo iš vandens, kuris
taip pat gali turėti sieros junginių, būdas, kuriuo į

vandenį įvedami sulfido jonai reaguoja su metalų joniais, susidarant metalų sulfidams, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad likusį sulfidą oksiduoja aerobinėje stadijoje iki elementinės sieros, taikant būdą pagal bet kuri iš 1 - 14 punktų.

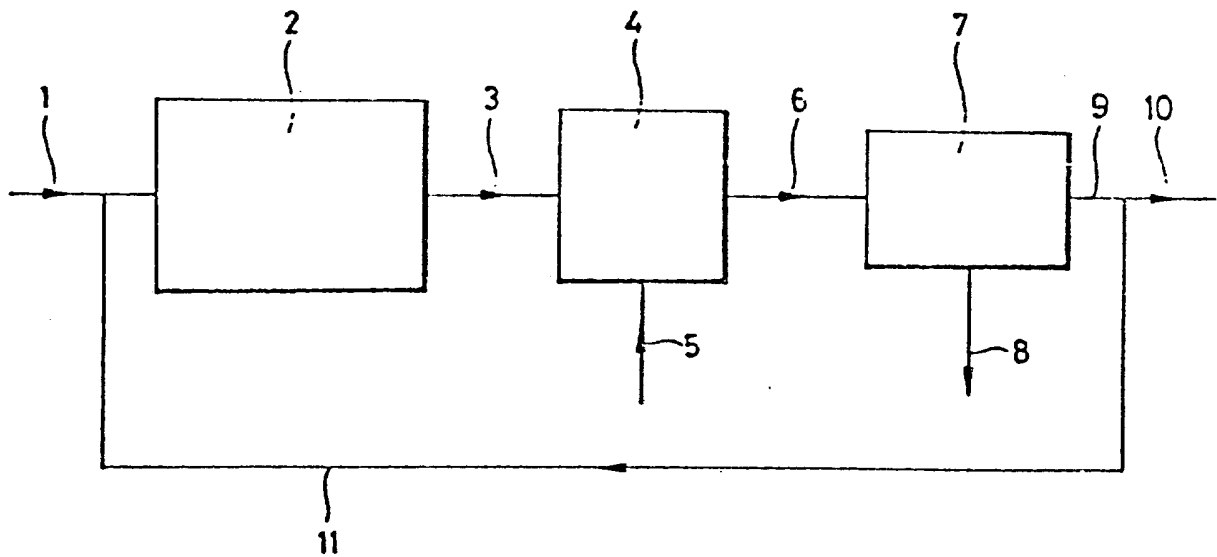
22. Būdas pagal 21 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vanduo po anaerobinio sieros junginių redukavimo turi sulfidų jonų, jau esančių ir/arba pridėtų į jį.

23. Būdas pagal bet kuri iš 21 - 23 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad redukuojant anaerobiniu būdu, sieros/metalo santykis yra pakankamas visiškam sunkiųjų metalų jonų nusodinimui.

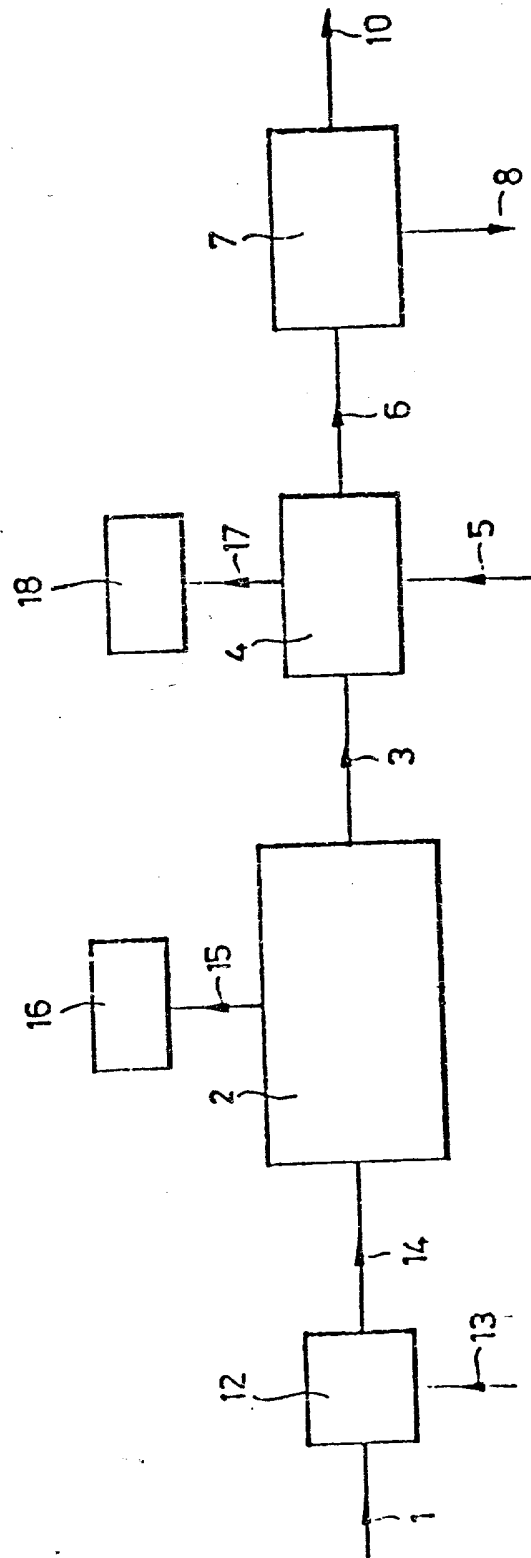
24. Būdas pagal bet kuri iš 21 - 23 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aerobinės stadijos oksidacijos-redukcijos potencialas yra neigiamas, žemiau - 100 mV.

25. Būdas pagal bet kuri iš 21 - 24 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad koncentracija aerobinėje stadijoje sudaro 0,1 - 50 mg/l, geriau 1 - 10 mg/l.

PAV. - 1



PAV. - - 2



PAV. - Σ

