

Využití mokré oxidace pro čištění průmyslových odpadních vod

David Bek, Jiří Trejbal

Úvod

Při průmyslové výrobě, především v chemickém průmyslu, dochází v řadě případů k produkci odpadní vody, kterou není možné bez předchozí úpravy nebo nařazení čistit nejběžnějším způsobem – biologickou cestou na čistírnách odpadních vod. Důvodů, proč není možné využít pouze biologického stupně čištění, může být více. Nejčastěji je jím toxicita vůči aktivovanému kalu způsobená látkami organického původu (např. výroba speciálních chemikálií, farmaceutik nebo barev) a výjimečně i anorganickými látkami (např. kyanidy). Dalším důvodem pak bývá nízká biologická odbouratelnost. Celá řada látek je obtížně odbouratelných nebo úplně neodbouratelných. Pokud se tyto látky ve vodě nalézají ve vyšších koncentracích, není možné dostat se pod maximální přípustné hodnoty CHSK ve vyčištěné vodě. Souvisejícím problémem jsou například i potíže s odstraněním zabarvení odpadní vody, kdy nemusí dojít k úplnému odbarvení. Veškeré tyto problémy lze však relativně jednoduše vyřešit, a to zavedením mokré oxidace jako čistícího předstupu před samotným biologickým stupněm čištění.

Mokrá oxidace

Mokrou oxidací (dále MO) se nazývá proces oxidace ve vodě rozpuštěných nebo suspendovaných látek (nejčastěji organického původu) kyslíkem. Reakce probíhá v kapalně fázi při teplotách cca 150–300 °C a tlacích cca 10–200 bar. Aby se urychlil oxidační proces, je možné do odpadní vody dávkovat homogenní katalyzátor na bázi železa. Volba vhodných reakčních podmínek (teplota, tlak a doba zdržení v reaktoru) je stanovena na základě laboratorních a poloprovozních testů. Závisí pak především na typu znečištění a na požadované hloubce jeho oxidace. Za těchto podmínek jsou komplexní organické látky oxidovány, přičemž dochází k jejich štěpení a přechodu na jednodušší oxidované uhlovodíky (především karboxylové kyseliny) a dále až na oxid uhličitý. Tyto látky, jako je například kyselina octová, jsou již velice snadno biologicky odbouratelné. Během MO dojde k cca 65–95% redukci CHSK a ke ztrátě případné toxicity. Zároveň výrazně vzroste poměr $BSK_5/CHSK_{Cr}$. Zbývající CHSK ve vodě po oxidaci tak lze velmi dobře odstranit dočištěním na běžné ČOV.

MO je ve světě běžná a dobře zavedená metoda, která je ve většině případů využívána pro předčištění odpadních vod. Aplikace MO jsou však širší, výjimečně slouží i ve výrobě čistých chemických látek, úpravě procesních vod nebo i k likvidaci kalů z ČOV. Není zde žádný problém s vysokými koncentracemi anorganických a organických sloučenin síry,

dusíku, fosforu atd. Vše je převedeno na oxidovanou, netoxickou formu. Nevadí ani extrémní hodnoty pH. V případě odpadních vod je MO typicky využívána pro zpracování průtoků v řádu stovek litrů až desítek kubických metrů hodinově s CHSK v rozsahu cca 5 000–200 000 mg/l (vyšší CHSK je nutné naředit například výstupem z MO). Alternativou k MO jsou tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP, advanced oxidation processes), mezi které řadíme metody, jako jsou ozonizace nebo Fentonova oxidace. Jejich širšímu využití však brání vysoké provozní náklady, které jsou ve srovnání s MO řádově vyšší. Určitou alternativou je i spalování odpadní vody. To se však vyplatí jen v případě vysokých hodnot CHSK (nad cca 200 000 mg/l), a to jen pokud voda obsahuje pouze čisté organické látky (bez nebo s minimem solí nebo např. siriých sloučenin), které je možné bezpečně spálit.

Technologické řešení

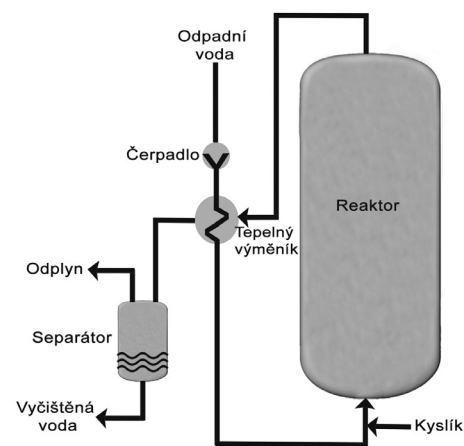
Základní prvek provozní jednotky MO představuje oxidační reaktor (obr. 1). Jedná se o trubkový průtočný reaktor pro kontinuální provoz, do kterého je odpadní voda čerpána přes tepelný výměník, kde dochází k jejímu předehřátí proudem vystupujícím z reaktoru. Do potrubí nebo přímo u dna reaktoru je do vody dávkováno oxidační činidlo, kterým je čistý kyslík. Doba zdržení se pohybuje v rozsahu cca 15–120 minut. Po oxidaci, ochlazení a redukci tlaku je voda vedena do separátoru, ve kterém jsou odděleny plynná a kapalná fáze. Plyn, obsahující především oxid uhličitý a zbytky kyslíku, je vypouštěn do atmosféry. Kapalina je pak vedena na ČOV. Vzhledem k tomu, že je oxidace silně exotermickou reakcí, není nutný externí zdroj tepla pro ohřev reaktoru (pouze po krátkou dobu při náběhu zařízení). Naopak, v celé řadě případů je součástí jednotky MO i technologie pro výrobu páry nebo horké vody.

Reakční prostředí je silně korozivní. Z tohoto hlediska je pro návrh vhodného materiálu reaktoru kritická hodnota obsahu chloridů. V případě, že odpadní voda chloridy neobsahuje nebo je jejich koncentrace nízká, lze použít běžnou nerezovou ocel (304, 316 aj.). V opačném případě je nutné použít speciální materiály, eventuálně i titan, což vede k výraznému vzrůstu investičních nákladů.

Obrovskou výhodou MO oproti ostatním alternativám jsou relativně nízké provozní náklady. Ty mohou být prakticky až nulové v případě realizace řešení s výrobou páry, kterou následně zákazník využije ve výrobě (nejčastěji chemický průmysl). Hlavní provozní náklad představuje kyslík. Jeho spotřebu je možné předem odhadnout z parametrů odpadní vody (CHSK, průtok, složení) s následným upřesněním na základě výsledků experimentů

MO se vzorky vody. Dalšími provozními náklady, ve srovnání s kyslíkem však minimálními, jsou elektrická energie pro pohon čerpadla a případně i chladicí voda. Kyslík je skladován v kapalně formě ve stacionárním zásobníku o objemu cca 10–40 m³. Jeho dodávky jsou realizovány automobilovými cisternami.

Ve spolupráci s našimi partnery je společnost Messer schopna zajistit vývoj a dodávku technologie MO na míru. K tomuto účelu je k dispozici vybavení pro kompletní vývoj – od prvotního provedení experimentů MO v autoklávu, testů biologické rozložitelnosti vody až po poloprovozní zařízení, které bylo minulý rok zkompletováno. Zámecce tak musí dodat pouze dostatečné množství vzorku odpadní vody (vzorek lze i namíchat dle jeho předpokládaného složení), které představuje jednotky litrů pro prvotní testy až po desítky nebo stovky litrů pro poloprovozní jednotku.



Obrázek 1. Zjednocené schéma provozní jednotky mokré oxidace

Závěr

Trvale udržitelný rozvoj průmyslu je podmíněn přechodem na tzv. čisté technologie, kdy je ve stále větší míře využívána recyklace materiálů a s ní související zavádění specifických čistících operací přímo do výrobních jednotek. Mezi tyto technologie patří i mokrá oxidace, která je primárně využívána pro čištění odpadních vod kontaminovaných vysokými koncentracemi látek, jejichž likvidace pomocí standardních metod (biologický rozklad na ČOV, spalování, atd.) je z nejrůznějších důvodů problematická (vysoké náklady, ekologie atd.) či nemožná.

Je s podivem, že obecné povědomí o této technologii je relativně nízké, přestože její potenciál je velký, a to od výrazných provozních úspor až po jistotu, že vždy dojde k bezproblémové a ekologické likvidaci odpadní vody. Určitě by si tak zasloužila více pozornosti.

Ing. David Bek, Ph.D.
Messer Technogas s. r. o.
tel. 602 760 022
David.Bek@messergroup.com

Ing. Jiří Trejbal, Ph.D.
Vysoká škola chemicko-technologická
v Praze
Jiri.Trejbal@vscht.cz