

VYUŽITÍ MOKRÉ OXIDACE PRO ČIŠTĚNÍ PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD V SOKOLOVSKÉ CHEMIČCE SYNTHOMER

BEK D.¹, TREJBAL J.², LISÝ D.³, ŠIŠKA J.⁴

1 Messer Technogas s. r. o., David.Bek@messergroup.com

2 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Jiri.Trejbal@vscht.cz

3 Pento spol. s r.o., lisy@pento.cz

4 Synthomer a.s., jakub.siska@synthomer.com

Při průmyslové výrobě, především pak v chemickém průmyslu, dochází v řadě případů k produkci odpadní vody, kterou není možné bez předchozí úpravy 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. Veškeré tyto problémy lze však relativně jednoduše vyřešit, a to zavedením mokré oxidace jako čistícího předstupu před samotným biologickým stupněm čištění. Jednou ze společností, kde se ukázalo využití mokré oxidace velice výhodné je sokolovská chemička Synthomer.

Mokrá oxidace

Mokrou oxidací (dále MO) se nazývá proces oxidace ve vodě rozpustných nebo suspendovaných látek (nejčastěji organického původu) kyslíkem. Reakce probíhá v kapalně fázi v reaktoru při teplotách cca 150–300 °C a tlacích cca 10–200 bar. Za účelem urychlení oxidačního procesu je možné využití homogenního nebo heterogenního katalyzátoru. Volba vhodných reakčních podmínek je stanovena na základě laboratorních a poloprovozních testů. Závisí především na typu znečištění a na požadované hloubce jeho oxidace. Za těchto podmínek jsou organické látky oxidovány, přičemž dochází k jejich štěpení a přechodu na jednodušší oxidované uhlovodíky (především karboxylové kyseliny) a dále až na oxid uhličitý. Při procesu MO dojde k cca 65–100 % 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.

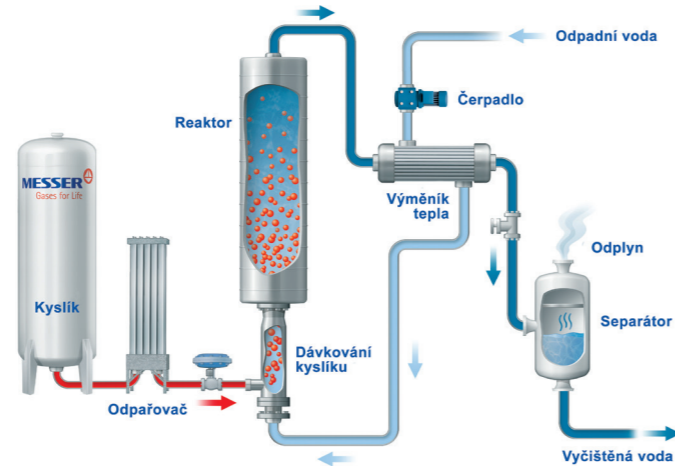
MO je ve světě běžná a dobře zavedená metoda. MO je typicky využívána pro zpracování průtoků v řádu stovek litrů až desítek kubických metrů hodinově s CHSK o hodnotách cca 5 000–200 000 mg/l. Alternativou k MO jsou tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP, advanced oxidation processes), mezi které řadíme metody, jako jsou ozonizace nebo Fentonova oxidace. Jejich širšímu využití však brání vysoké provozní náklady, které jsou ve srovnání s MO řádově vyšší.

Technologické řešení

Základní prvek provozní jednotky MO představuje oxidační reaktor. Jedná se o trubkový průtočný reaktor pro kontinuální provoz, do kterého je zesopda přiváděna odpadní voda. Tato voda může být předehřata ve výměníku tepla, kde dochází k jejímu ohřevu proudem vystupujícím z reaktoru. Do přívodního potrubí vody nebo přímo do reaktoru je 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. Vzhledem k tomu, že je oxidace silně exotermickou reakcí, není nutný externí zdroj tepla pro ohřev reaktoru. Naopak, v celé řadě případů je součástí jednotky MO i technologie pro výrobu páry nebo horké vody.

Obrovskou výhodou MO oproti ostatním alternativám jsou relativně nízké provozní náklady. Ty mohou naprosto minimální v případě realizace řešení s výrobou páry, kterou následně zákazník využije ve výrobě. Hlavní provozní náklad představuje kyslík, který je skladován v kapalně formě ve stacionárním zásobníku o objemu cca 10–60 m³. Jeho dodávky jsou realizovány cisternovými vozy.

Obr. 1: Zjednodušené schéma jednotky mokré oxidace



Pilotní testy v Sokolově

Společnost Synthomer a.s. se řadí se do skupiny důležitých středoevropských výrobců produktů z oblasti kyseliny akrylové, jejich esterů a akrylátových polymerů. Z výroby odchází velké množství odpadní vody obsahující nižší jednotky procent látek jako jsou formaldehyd, kyselina akrylová, kyselina octová nebo kyselina mravenčí. Obsah $CHSK_{Cr}$ se pohybuje nad 100 g/l. Tuto odpadní vodu nelze čistit biologickou cestou na ČOV. Z tohoto důvodu je voda dlouhou řadu let likvidována spalováním. To je však velice nákladné a Synthomer tak intenzivně hledal jiné možnosti.

Nejvhodnější alternativou ke spalování se ukázala právě MO. Návrhu vhodného řešení se zhostilo VŠCHT ve spolupráci se společnostmi PENTO a Messer Technogas. Po prvních experimentech bylo zřejmé, že většina látek obsažených v odpadní vodě oxidací za standardních reakčních podmínek nepodléhá a je tedy nutné použít katalyzátor. Byla provedena série reakčních testů s celou řadou heterogenních katalyzátorů na bázi vzácných kovů a navržen prvotní koncept provozní jednotky MO. Nejvhodnějším řešením se ukázalo využití reaktoru se skrápěnou vrstvou tabletovaného katalyzátoru. S ohledem na náročné podmínky procesu bylo nutné vyvinout vlastní katalyzátor, protože dostupné komerční katalyzátory podléhaly v řádu dní mechanickému rozkladu.

Následujícím krokem byla stavba pilotní jednotky MO. Důvodem je nutnost prověření životnosti katalyzátoru, jehož cena je vysoká a dlouhá životnost je tak zásadní pro ekonomiku procesu. Aby byly výsledky co nejspolehlivější, byla pilotní jednotka navržena takovým způsobem, aby

Obr. 2: Pilotní jednotka technologie katalytické mokré oxidace



se reakční podmínky uvnitř zkrpěného reaktoru co nejvíce podobali podmínkám, jaké budou následně v provozním reaktoru. Projekt byl zároveň podpořen poskytnutím účelové podpory formou dotace z výdajů státního rozpočtu na výzkum, vývoj a inovace.

Pilotní jednotka byla umístěna a zprovozněna v „reálném“ prostředí chemického závodu Synthomer v Sokolově v prosinci 2020. Na zajištění jejího provozu, monitoringu a vyhodnocování výsledků se společně s partnery podílejí odborníci Synthomer a.s. Celý projekt bylo možné realizovat díky součinnosti všech akterů, kteří v těchto podmínkách ověřují možnosti budoucí aplikace mokré oxidace.

Do reaktoru je nastříkáváno cca 2 l/h (cca 1000 l každé 3 týdny) odpadní vody přímo z výroby. Zdrojem kyslíku jsou dva svazky tlakových lahví. Oxidace probíhá při teplotách 200–230 °C, při tlaku 5 MPa. První

výsledky prokázaly, že je možné dosáhnout totální oxidace veškerého organického znečištění na CO₂. Se vzrůstem provozních hodin v řádu tisíců hodin dochází k mírnému poklesu aktivity katalyzátoru, což je kompenzováno postupným nárůstem teploty v loži katalyzátoru. Důsledkem je nepatrný vzrůst obsahu kyseliny octové na výstupu z jednotky (do 0,2 %). Ostatní látky jsou plně zoxidovány a tedy mimo detekovatelné koncentrace. Kyselina octová je v tomto případě nejobtížněji oxidovatelnou látkou. Je však dobře biologicky rozložitelná na ČOV, kam bude odpadní voda po MO odváděna.

Dosavadní výsledky z provozování jednotky po dobu dvou let prokázali vynikající životnost katalyzátoru. Mechanická stabilita nosiče katalyzátoru se časem prakticky nemění, což je překvapivé s ohledem na podmínky, které panují uvnitř reaktoru. Aktivita katalyzátoru a její velmi pomalý pokles je také vynikajícím výsledkem. Pokles aktivity lze snadno kompenzovat mírným zvyšováním reakční teploty. Katalyzátor se tak jednoznačně ukázal vhodným pro budoucí realizaci provozní jednotky.

Dosavadní výsledky poloprovozních testů jsou nad očekávání dobré a dávají nám tak jistotu, že MO je správnou cestou jak bezpečně a ekologicky zpracovat odpadní vody Synthomeru.

Návrh technologie MO

Díky spolupráci VŠCHT, PENTO a Messer Technogas je možné zajistit kompletní vývoj a dodávku technologie MO na míru. K tomuto účelu je k dispozici vybavení – od prvotního provedení experimentů MO v autoklávu, testů biologické rozložitelnosti vody, až po poloprovozní zařízení. Zámecník tak musí dodat pouze dostatečné množství vzorku odpadní vody, které představuje jednotky litrů pro prvotní testy až po desítky nebo stovky litrů pro pilotní jednotku. Ve většině případů není nutné využití katalyzátoru (Synthomer je speciální případ). Za tímto účelem máme k dispozici jinou pilotní jednotku, která je určena pro nekatalytickou MO. Testy na této jednotce pak netrávají několik měsíců nezbytných pro prověření životnosti katalyzátoru, ale pouze jednotky dnů. Celý proces, od prvních experimentů až po návrh provozní jednotky MO, tak proběhne velice rychle.

Závěr

Trvalé 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.

Dodávky technologií pro odpadní i pitnou vodu na klíč

- ⊕ Mokrá oxidace a ozonizace pro čištění odpadních vod.
- ⊕ Intenzifikace biologických ČOV čistým kyslíkem.
- ⊕ Neutralizace alkalických vod oxidem uhličitým.
- ⊕ Mineralizace, dezinfekce a oxidace v procesu úpravy pitné vody.
- ⊕ Dodávky kyslíku a oxidu uhličitého.



WWW.MESSER.CZ

125 Success Story 1898 – 2023

MESSER Gases for Life

Oborné dotazy: Ing. David Bek, Ph.D., +420 602 760 022, david.bek@messergroup.com