

## Environmentální aplikace technických plynů



# Intenzifikace ČOV s minimální investicí

Problémem mnohých biologických čistíren odpadní vody je chronický či periodický nedostatek kyslíku v aktivaci. Řešení pomocí vnosu čistého kyslíku poskytuje provozovateli následující efekty:

## Možnost zvýšení koncentrace aktivovaného kalu

Přítomnost dostatečného množství kyslíku je nezbytnou podmínkou funkce procesů v aktivaci biologické ČOV, neboť je nutný k vytvoření životních podmínek aerobních mikroorganismů tvořících aktivovaný kal. Růst aktivovaného kalu v biologické ČOV je kromě jiných faktorů limitován rychlostí transportu kyslíku z vnějšího prostředí do těla mikroorganismu. Tento transport lze charakterizovat pěti následujícími fyzikálními či fyzikálně-chemickými procesy:

1. transport a distribuce kyslíku z vnějšího prostředí do objemu aktivace
2. rozpouštění kyslíku v odpadní vodě
3. transport kyslíku z vody do vločky aktivovaného kalu
4. transport kyslíku buněčnou membránou do těla mikroorganismu
5. endogenní respirace buňky – reakce kyslíku v organelách

Zdrojem kyslíku je obvykle okolní vzduch, avšak zvláště ČOV, které čistí průmyslové odpadní vody s vysokou koncentrací polutantů a nevhodným poměrem BSK:CHSK mohou vedle vzduchu využívat kyslíku v koncentraci 99,5% obj. Tato aplikace přináší provozovateli ČOV efekty, jakých mnohdy nelze užitím vzdušného kyslíku dosáhnout.

Aplikace technického kyslíku (o koncentraci 99,5% O<sub>2</sub> v dodávaném plynu) je založena na možnosti dosahovat – ve srovnání s užitím vzduchu – přibližně 4,8 krát vyšší koncentrace kyslíku v odpadní vodě za srovnatelných fyzikálně-chemických podmínek. To je umožněno rozdílem koncentrací kyslíku a tím i rozdílem parciálního tlaku kyslíku ve vnášeném plynu.

## Rychlejší regenerace kalu

Rychlost metabolismu mikroorganismů v aktivaci a tím i rychlost množení je do určité meze limitována transportem látek buněčnou membránou. Transport látek membránou je podporován rozdílem koncentrací látky na obou stranách membrány. Zvýšením parciálního tlaku kyslíku dochází k rychlejší

permeaci plynu buněčnou membránou. Tím je dosaženo zrychlení metabolismu mikroorganismů a jejich rozmnožování.

Tato skutečnost je významná zvláště v aktivacích, kam natéká odpadní voda obsahující pro mikroorganismy toxické látky. Regenerace kalu po jeho částečné eliminaci v důsledku náhlého zhoršení kvality odpadní vody probíhá za přítomnosti koncentrovaného kyslíku mnohem intenzivněji, než při aplikaci odpovídajícího množství vzdušného kyslíku.

## Rychlá reakce v krizových situacích

Instalace zařízení vnášejícího do aktivace koncentrovaný kyslík umožňuje provozovateli bezprostřední reakci na situace, kdy hrozí být krátkodobý nedostatek kyslíku v aktivaci. Je to zejména:

- nárazové zvýšení koncentrace polutantů v nátoku aktivace
- výpadek části konvenčního aeračního systému v důsledku poruchy

Vnos koncentrovaného kyslíku injektorem, díky své vysoké účinnosti, je schopen pohotově dotovat aktivaci vysokou dávkou kyslíku po neomezenou dobu. V případě výpadku kompresoru nenastane v aktivaci nedostatek kyslíku se všemi důsledky. Navíc má provozovatel k dispozici dostatek času k opravě případných poruch aerace.

## Zlepšení sedimentačních vlastností a odvodnitelnosti kalu

Z výzkumných prací i ze zkušeností provozovatelů jednoznačně vyplývá, že aplikací koncentrovaného kyslíku do aktivace dochází k významnému zlepšení sedimentačních vlastností a odvodnitelnosti kalu. V aktivovaném kalu proběhne v určité době fyziologická selekce, která vede k eliminaci vláknitých organismů. Zároveň se vytvářejí větší a hustší vločky kalu. Takto strukturovaný kal lépe sedimentuje. Difuze rozpuštěného kyslíku do těchto vloček je umožněna právě vyšším parciálním tlakem při jeho vyšší koncentraci.

## Shrnutí

Aplikace koncentrovaného kyslíku vedle vzdušného kyslíku v aktivaci přináší provozovateli ČOV řadu pozitivních efektů, projevujících se zejména následovně:

- vyšší intenzita čištění způsobená vyšší kvalitou a kvantitou aktivovaného kalu, která je umožněna lepším transportem a vyšší koncentrací kyslíku
- možnost vyššího množství odbouraných polutantů díky vytvoření striktně aerobního prostředí ve všech částech aktivace a lepšímu využití jejího objemu

Obr.: Odpařovací stanice kyslíku na ČOV



- vysoce aktivní aerobní aktivovaný kal s dobrými sedimentačními vlastnostmi
- okamžitá automatická reakce systému vnosu kyslíku při krizových situacích
- stabilnější provoz ČOV
- snížení emise pachových látek z aktivace

### Příklady aplikace kyslíku

Jako příklady aplikace čistého kyslíku do aktivace biologické ČOV můžeme uvést tři úspěšné případy realizované ČR v poslední době :

- Malá ČOV (cca 3000 EO) producenta průmyslových odpadních vod z čištění peří. Nedostatek kyslíku v aktivaci byl způsoben vysokou teplotou vody a vysokými hodnotami CHSK. Problémem byl i nepříznivý poměr CHSK a BSK. Kyslík byl aplikován perforovanými hadicemi do dna aktivace vedle vzduchových aeračních elementů. Koncentrace kyslíku v aktivaci nyní neklesá pod 1 mg/l a aktivace pracuje bezvadně. Řešení si vyžádalo pouze minimální investiční náklady. Na obrázcích aktivace je možno vidět zásobník kapalného kyslíku s odpařovačem a regulaci dávkování O<sub>2</sub>.



Obr.: Kyslíková aktivace malé ČOV

Obr.: Regulace dávkování kyslíku s převodníkem

- Středně velká BČOV velkého chemického podniku se dvěma aktivacemi po cca 1000 m<sup>3</sup>. V důsledku zvýšení výroby došlo ke zdvojnásobení produkce látkového zatížení. Situace byla řešena instalací vnosu čistého

Obr.: Vnos kyslíku do výtaku kalového čerpadla je umístěn vně nádrže

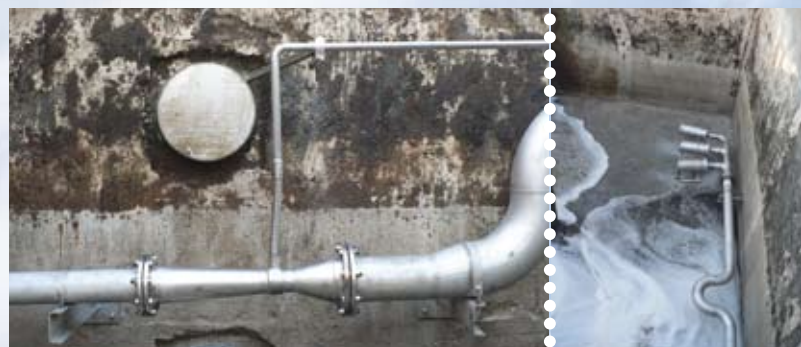
Obr.: Kyslíková regulační řada



Obr.: Trysky injektorů uvnitř aktivace nad původními aeračními elementy

kyslíku do aktivace. Po rekonstrukci kalové koncovky, jež umožnila provoz aktivací s vyšší koncentrací kalu, aktivace zvládají dvojnásobný přísun látkového zatížení. Parametry na výtoku z ČOV zůstaly zachovány.

- Velká průmyslová čistírna odpadních vod producenta celulózy, do níž natéká asi 25 tun CHSK za den. Při vstupu koncentrovaných vod do aktivace docházelo k velmi rychlé spotřebě kyslíku, již nebyl aerační systém schopen nahradit. V důsledku vzniku zóny s nízkým obsahem kyslíku docházelo k rozvoji vláknitých organismů a ke zhoršení sedimentace kalu. Problém byl vyřešen aplikací čistého kyslíku do selektoru předřazeného aktivaci, kam je kyslík vnášen dvojicí injektorů v množství až 3000 mg na litr objemu selektoru za hodinu. Injektory jsou umístěny uvnitř nádrže. Díky kvalitnímu návrhu a provedení zařízení k rozpouštění kyslíku je kyslík ve vodě rozpuštěn a nedochází tak k jeho ztrátám. Vymizením anoxických či anaerobních zón v aktivaci nemají vláknité organismy možnost rozvoje.



Obr.: Zařízení ke smísení proudu odpadní vody a plynného kyslíku je umístěno na vnitřní stěně nádrže.

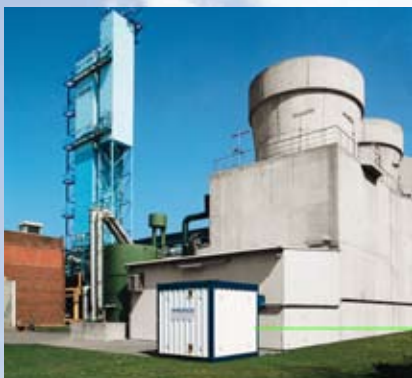
Obr.: Trysky injektorů v selektoru při jeho zaplňování.

Obr.: Automatická regulační řada pro vnos až 600 kg kyslíku za hodinu.



# Ozón

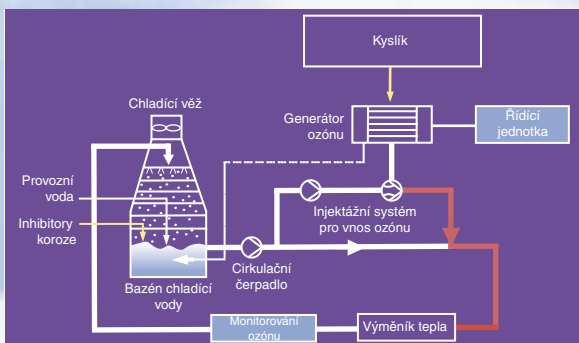
Ozón -  $O_3$  jedno z nejsilnějších oxidačních činidel vůbec, je ideálním prostředkem pro čištění vody, průmyslových produktů i vzduchu. Jeho podstatnou výhodou je enviromentální efekt reakcí – kontaminanty a polutanty, barvy, zápachy a mikroorganismy jsou ozónem přímo rozkládány bez tvorby škodlivých produktů či reziduí. Messer nabízí aplikace těchto unikátních vlastností pro řadu různých procesů:



Obr.: Ozónový systém pro chladicí vodu

## Chladicí voda

- Ozón jako biocid nahrazuje halogenované chemikálie
- Čištění chladicí vody pomocí ozónu, jako ekologické náhražky biocidů, může být s úspěchem nasazeno do existujících okruhů bez potřeby významných investic.



Obr.: Průtokový diagram typického chladicího okruhu s ozónovým systémem

## Průmyslová odpadní voda z textilního průmyslu

- odbarvení
- eliminace tvorby a emisí halogenů

## Průmyslová odpadní voda

- oxidace a desinfekce
- zlepšení finálního produktu prostřednictvím vyšší kvality procesní vody
- Clean – In – Place (CIP) čištění v potravinářství, farmacii a výrobě polovodičů

## Průsaková voda ze skládek

- hluboké štěpení uhlovodíků za účelem zlepšení biodegradability (poměru CHSK/BSK)
- oxidace alifatických a aromatických uhlovodíků po biologickém předčištění
- odbarvení, detoxikace, desinfekce

## Kontaminovaná spodní voda

- snížení obsahu chlorovaných uhlovodíků, aromátů a nitroaromátů v kombinaci s UV zářením
- odstavené kontaminované průmyslové a vojenské zóny, uhelné závody apod.

## Pitná voda

- Náhrada chlóru jako primárního desinfektantu
- Zlepšení vůně, chuti a barvy
- Eliminace případných chlorovaných uhlovodíků a pesticidů
- Odstranění železa a manganu

## Odpadní vzduch

- konverze nebezpečných odplynů na méně škodlivé složky
- oxidace látek způsobujících zápach

## Aplikace v průmyslu

- potravinářství (desinfekce potravin a nápojů, balících materiálů a výrobních linek; desinfekce vody)
- bělicí procesy (náhrada chlóru, zlepšení stupně bělosti)
- chemie (žití jako oxidační činidlo, „cracking“ uhlovodíků před biologickým stupněm čištění)
- čištění odpadních průmyslových vod v propojení aplikace ozónu a biologické ČOV

## Ozón - pro úpravu pitné vody

Ozonizace je tradiční metodou úpravy pitné vody, jež umožňuje dosahovat vody vynikajících parametrů i z méně kvalitních zdrojů.

Ozón ve styku s organickými i anorganickými látkami působí jako energické oxidační činidlo. Produkty oxidace ozónem jsou zpravidla - na rozdíl od produktů chlorace - neškodné sloučeniny, jež nezpůsobují změnu barvy nebo chuti vody. Ozón sám se při oxidaci rozpadá zpět na kyslík, z něhož je vyráběn.

## Aplikace ozónu může zvýšit kvalitu pitné vody mnoha způsoby:

Ozón je užíván zejména k desinfekci vody, zpravidla v kombinaci s UV-zářením. Je efektivní proti virům, zabíjí bakterie i cysty, spóry, houby a řasy.

Ozón je výhodné uplatnit při oxidaci železa a manganu, zejména vytvářejí-li tyto kovy komplexní sloučeniny s huminovými kyselinami, a nelze je tedy již oxidovat kyslíkem.

Ozón omezuje růst řas a zabraňuje tak tvorbě biologických povlaků na plochách potrubí, nádrží a zařízení.

Ozón oxiduje špatně oxidovatelné organické látky a zlepšuje tím barvu, čírost, vůni a chuť pitné vody. V kombinaci s filtrací na aktivním uhlí účinně odstraňuje nejen stopy pesticidů a herbicidů, ale i ostatních organických látek a zabraňuje tím vzniku halogen-substituovaných uhlovodíků při následné chloraci vody.



Obr.: Systém ozón/UV pro oxidaci chlorovaných uhlovodíků v pitné vodě.

## Surovina pro výrobu ozónu - kyslík

Ozón, jenž je tříatomovou molekulou kyslíku, je velmi nestabilní. Proto musí být vyráběn z kyslíku na místě spotřeby. Malá zařízení zpravidla vystačí se vzduchem jako zdrojem kyslíku pro výrobu ozónu, avšak střední a velká zařízení (od výkonnosti asi 0,5 kg ozónu za hodinu) pracují úsporněji s čistým kyslíkem. Jelikož užití čistého kyslíku vede za srovnatelných podmínek k produkci vyšší koncentrace ozónu, náklady na elektrickou energii i investice do zařízení jsou ve srovnání se vzduchem nižší. Ozón oxiduje špatně oxidovatelné organické látky a zlepšuje tím barvu, čírost, vůni a chuť pitné vody. V kombinaci s filtrací na aktivním uhlí účinně odstraňuje nejen stopy pesticidů a herbicidů ale i ostatních organických látek a zabraňuje tím vzniku halogen-substituovaných uhlovodíků při následné chloraci vody.

## Zařízení

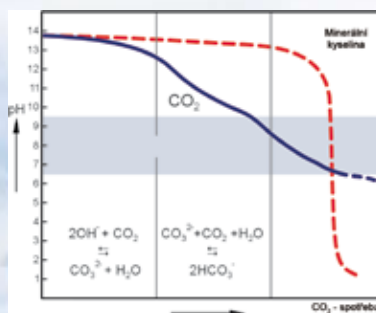
Ozón je z kyslíku vyráběn v moderních kompaktních generátorech, z nichž je veden k rozpuštění ve vodě. Kvantitativního rozpouštění se - v závislosti na místních podmínkách - dosahuje dokonalým rozptýlením plynu ve vodě pomocí injektorů, statických misičů a jiných zařízení.

## Neutralizace alkalických vod pomocí CO<sub>2</sub>

Dosud nejběžnější metodou snižování pH alkalických odpadních vod bylo použití minerálních kyselin jako je H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo HCl. Jejich aplikace je však provázána řadou problémů. K těm patří vysoká citlivost hodnoty pH na přidané množství často koncentrované kyseliny, zvyšování obsahu solí v odpadních vodách (chloridy, sírany) a tedy tvorba vysokých vrstev úsad, častá koroze instalovaných zařízení a obtížná manipulace a skladování silných minerálních kyselin a nakládání s nimi.

Alternativou k této metodě je již třemi desítkami referencí společnosti Messer podepřené použití oxidu uhličitého, který se při rozpuštění ve vodě chová jako slabá kyselina uhličitá. Neutralizací vod touto kyselinou vznikají uhličitany a hydrogenuhličitany, které jsou přirozenou složkou vody. Díky ploché neutralizační křivce (viz. obrázek) je proces neutralizace řízen mnohem přesněji a časté předkyselení a následná nutnost použití např. louhu u minerálních kyselin je při použití

oxidu uhličitého nemožné. Neutralizační křivky minerálních kyselin a CO<sub>2</sub> lze porovnat na tomto obrázku, kde je vyznačena nejběžnější přípustná oblast pH odpadních vod pro jejich vypouštění.



Obr.: Schematické znázornění neutralizačních křivek CO<sub>2</sub> a minerální kyseliny

Vedle ekonomických a bezpečnostních předností použití oxidu uhličitého pro neutralizaci alkalických vod namísto minerálních kyselin je patrné, že tato metoda je také **šetřnější k životnímu prostředí**.

Hlavní výhody jsou tedy:

### 1. Ekologické

- zamezení vnosu pro vodu nepřírodných látek ( $H_2SO_4$ , HCl, NaOH a jejich solí)
- bez rizika vypouštění překyselených vod s pH mimo přijatelnou oblast
- bez rizika úniku nebezpečných minerálních kyselin při převozu, nakládání s nimi atd.

### 2. Bezpečnostní

- překyselení je prakticky vyloučené
- nejsou problémy s korozí
- nejsou problémy se skladováním
- bez nakládání s nebezpečnými a agresivními kyselinami

### 3. Ekonomické

- bez nákladů na skladování kyselin, dávkovací čerpadla, bezpečnostní sprchy atd.
- bez nákladů na případné nutné potlačení překyselení
- minimální potřeba prostoru, bez lidské obsluhy
- bez nákladů na potlačení vyšší solnosti vody
- prodloužení životnosti zařízení
- minimální náklady na údržbu
- nízké investiční a nižší provozní náklady

Obr.: Přestavba neutralizace z minerální kyseliny na  $CO_2$  mlékárenského provozu

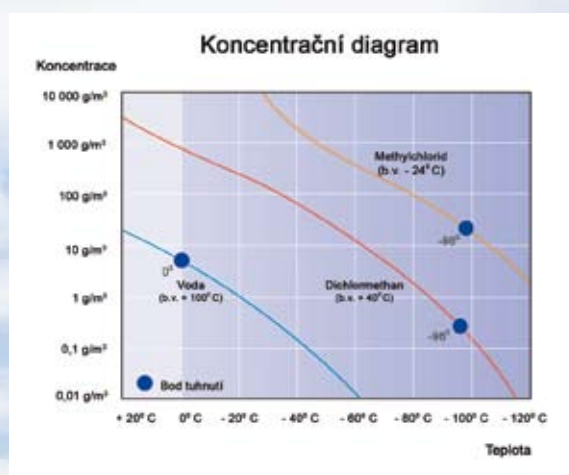


Neutralizace alkalických odpadních vod oxidem uhličitým nachází uplatnění v různých výrobních odvětvích, kam patří např. výroba nápojů, mlékárenský a masný průmysl, pekárství a cukrovarnictví, chemický, farmaceutický a sklářský průmysl, výroba pracích prášků a čistících chemie, papírenský a kožedělný průmysl, energetika, výroba barev a laků, hutnictví a metalurgie a dále provozy cementáren, betonáren a prádelen atd.

## Čištění odpadních plynů a recyklace těkavých látek vymrazováním

Odpadní proudy vzduchu, které obsahují nadlimitní koncentrace rozpouštědel a jiných organických látek, jsou s úspěchem čištěny pomocí ochlazování či vymrazování. To je realizováno nejčastěji pomocí kapalného či plynného dusíku (bod varu  $-196^\circ C$ ), kdy se dosahuje teploty odpadního plynu až  $-160^\circ C$ . Během ochlazování probíhá kondenzace a desublimace přítomných těkavých organických látek (VOC) a dochází ke snížení zbytkového znečištění až k požadovaným limitům. Vedle vyčištění odplynů lze odstraněné látky dále recyklovat a v případě potřeby je opět použít ve výrobním procesu. Použitý **kapalný dusík** (LIN) je možné využít v plynné formě dále v závodě, například pro inertizaci zásobníků látek, jejich vytlačování, balení výrobků atd.

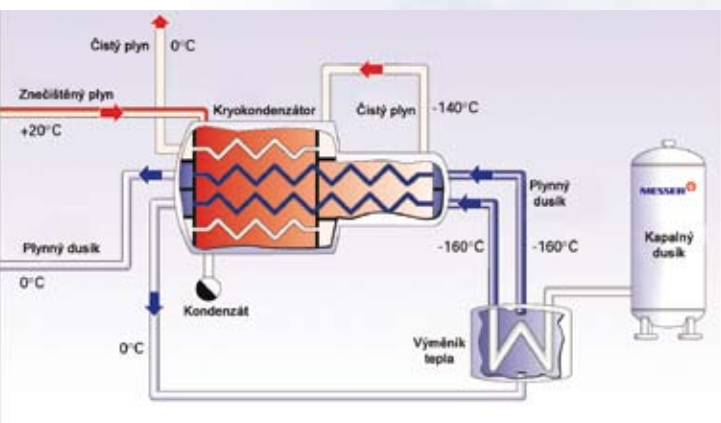
Následující obrázek ukazuje rovnovážné hmotnostní koncentrace methylochloridu, dichlormethanu a vody v závislosti na teplotě vzduchu.



Obr.: Diagram teplotních závislostí v hmotnostních koncentracích

Pracovní teploty instalovaných vymrazovacích zařízení, které se obvykle pohybují v rozmezí **-160 až -90°C**, tedy postačují pro účinné odstranění přítomných VOC. Jednoduchá zařízení starších typů, kde byl kryokondenzátor (výměník tepla - hlavní součást vymrazovací jednotky) chlazen přímo kapalným dusíkem (LIN), byla nahrazena novými zařízeními. U starších typů docházelo při poměrně vysokých spotřebách LIN k rychlému zamražení kryokondenzátoru a následné odmrazování bylo časově a energeticky náročné. Společnost Messer na základě dlouhodobých zkušeností s aplikacemi starších typů (více než čtyři desítky jen v Evropě) vyvinula **moderní řadu vymrazovacích jednotek DuoCondex®**.

Obr.: Funkční schéma technologie DuoCondex®



Ta nabízí kombinaci chlazení kapalným a plyným médiem s předřazeným výměníkem a částečnou recirkulací spolu s následným využitím dusíku dále v provozu. Nejnovějším typem je pak kompaktní jednotka, kde bylo docíleno sdružení uvedených částí v jeden celek.

Důsledkem přesného řízení teploty výměníku je postupné protiproudé vymrazení látek z odplynů, jehož recirkulace dále snižuje spotřeby LIN. Vedle prodloužení chladicího cyklu, významného snížení spotřeby LIN a zavedení bezztrátového dusíkového hospodářství došlo ke snížení celkových energetických nároků zařízení na minimum. Veškerý „chlad“ kapalného dusíku je v zařízení využit a odcházející plyny mají teplotou blízké teplotě okolí.

**Výhody zavedení vymrazovacího zařízení jsou tedy následující:**

- snížení emisí látek pod požadovaný limit
- vysoká účinnost čištění odplynů
- možnost recyklace přítomných látek zpět do výroby – bezodpadová technologie
- velmi nízké nároky na elektrickou energii
- nižší spotřeba kapalného dusíku v moderních zařízeních
- „spotřebovaný“ kapalný dusík lze dále využít jako inertní plyn v provozu

Vedle výstavby nových zařízení nabízí firma Messer i zkoušky za použití pilotní jednotky DuoCondex® (viz. obrázek) s kapacitou 0 až 200 m<sup>3</sup>/h čištěného plynu.

Obr.: Moderní řada vymrazovacích jednotek DuoCondex® - aplikace u zákazníků



# Intenzifikace spalovacích a oxidačních procesů kyslíkem

Oxidační potenciál čistého kyslíku nabízí možnost jeho využití při intenzifikaci různých spalovacích procesů. Vrůstající tlak na vyšší účinnost těchto procesů řadí tuto aplikaci mezi moderní a stále více žádané. Vedle výstavby nových zařízení, pracujících pouze na kyslík, lze jeho zavedením do stávajících provozů (obohacení přiváděného vzduchu) významně zvýšit jejich efektivitu.



Obr.: Spalování odpadů s čistým kyslíkem

## Oblasti, ve kterých byl již čistý kyslík s úspěchem aplikován, jsou následující:

- zařízení pro recyklaci kyseliny sírové
- oxidace černých výluhů při výrobě celulózy
- odsíření spalovacích procesů – Clausův proces
- spalování CO, čistírenských kalů, nebezpečných látek a odpadů atd.

## Aplikace čistého kyslíku přináší vedle urychlení zmíněných procesů například tyto výhody:

- snížení objemu spalin, kdy je redukována přítomnost vzdušného dusíku, který omezuje účinnost procesů
- zvýšení spalovacích teplot a reakčních rychlostí, pokud to je žádoucí

Samotné zavedení kyslíku do stávajících procesů je díky zkušenostem odborníků společnosti Messer provedeno s maximálním ohledem na požadavky provozovatele a bezpečnost provozu.

V praxi již byla provedena aplikace na různých typech zařízení od jednoduchých kyslíko-palivových hořáků přes rotační pece a sekundární dopalování pyrolyzních pecí až po fluidní reaktory Lurgi a reaktory Grillo o výkonnosti několika desítek tun za hodinu.

## Výhody jsou pak následující:

- významné zvýšení kapacity zařízení – až desítky procent
- celkové snížení provozních nákladů na spalovanou jednotku
- snížení nákladů na energie (např. zemní plyn)
- snížení nároků na technologii čištění spalin, redukce emisí oxidů dusíku
- možnost spalování nebezpečných látek, zlepšení spalování těžkých uhlovodíků
- nová zařízení lze projektovat menší – zachování kapacity, menší investice do spalovacích komor, zvýšení doby zdržení plynů, čištění spalin atd.



### Prodejní centrum Ostrava

Areál kyslíkárny MGO  
Na Popinci 1088  
739 32 Vratimov  
Tel.: +420 595 682 091  
Fax: +420 595 682 145

### Prodejní centrum Brno

Areál firmy Cargo leasing, a.s.  
Václavská 119  
619 00 Brno  
Tel./fax: +420 547 137 205  
Tel.: +420 547 137 206

### Prodejní centrum Praha

Sídlo společnosti  
Messer Technogas s. r. o.  
Zelený pruh 99  
140 02 Praha 4  
Tel.: +420 241 008 100  
Fax: +420 241 008 140

E-mail: [info.cz@messergroup.com](mailto:info.cz@messergroup.com)  
Internet: [www.messer.cz](http://www.messer.cz)

Odborné dotazy: [ata.cz@messergroup.com](mailto:ata.cz@messergroup.com)

**MESSER**   
**Messer Technogas**

Part of the Messer World 