

KATALYTICKÁ MOKRÁ OXIDACE PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD

VRATISLAV TUKAČ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: vratislav.tukac@vscht.cz

Došlo dne 24.IX. 1999

 Klíčová slova: katalytická mokrá oxidace, odpadní vody

Úvod

Na rozdíl od mechanických, například strojírenských technologií, vznikají v chemické výrobě odpadní proudy, které nelze jednoduše eliminovat, protože vznik nežádoucích vedlejších produktů a výtěžnost procesů je dána přírodními zákony nezávislými na lidském snažení. Přes značné úsilí spojené s regenerací surovin a náročnými separačními postupy zejména při syntéze farmaceutických a barvářských produktů odchází značný podíl organických sloučenin z výroby jako součást procesních nebo odpadních vod. Trvale udržitelný rozvoj průmyslu, přechod na tzv. čisté technologie a recyklace procesních toků si vynucují zavedení specifických čisticích operací přímo do výrobních jednotek.

Typické koncentrované průmyslové odpadní vody z výroby speciálních chemikálií, farmaceutických preparátů nebo barvářských výrobků obsahují organické látky, většinou substituované aromáty, které jsou buď obtížně rozložitelné, nebo toxické pro aktivní kaly biologických čistíren. Složení těchto procesních vod je obvykle známé a nečistoty lze odstranit specifickými postupy v rámci vlastní výrobní jednotky. Tyto čisticí procesy jsou součástí regenerace či předčištění procesních vod, popř. izolace a dalšího zpracování anorganických chemikálií obsažených v procesních vodách. Složení odpadní vody je charakterizováno obsahem chemicky oxidovatelných látek CHSK (chemická spotřeba kyslíku) a obsahem biologicky rozložitelných látek BSK₅ (pětidenní biologická spotřeba kyslíku). Faktory, které ztěžují biologický rozklad, jsou značná kyselost nebo alkalita vod, kladoucí nároky na neutralizaci a korozi zařízení a obvykle i vysoký obsah anorganických solí, které mají vliv na rozpustnost kyslíku i organických nečistot. Objem odpadních vod a požadavky kladené na vyčištěnou vodu pak určují výběr metody, kapacity zařízení a podmínky čištění.

Návrh řešení likvidace nečistot zahrnuje nejen volbu metod zpracování vod, kterou podmiňují nejen vlastnosti zpracovávané odpadní vody, ale i technologické a ekonomické možnosti zpracovatele, např. využití existujících zařízení a dalších zdrojů. Volba typu chemického reaktoru závisí na objemu zpracovávaných vod a nutné době zdržení. Provozní podmínky a vhodné oxidovadlo určuje potřebná míra oxidace a cena. Nezbytnou součástí řešení musí být i rozvaha o ekonomickém

využití značného reakčního tepla a s tím související provozní bezpečnost procesu.

Tato práce je zaměřena na oxidační destrukci organických nečistot na nezávadné nebo biologicky rozložitelné produkty a nevěnuje se metodám čištění, jejichž produktem jsou tuhé odpady, které je třeba skládkovat nebo jinak dále zpracovávat.

Oxidační metody zpracování odpadních vod

Oxidace organických látek ve vodách se provádí nejčastěji a také nejekonomičtěji v biologických čistírnách odpadních vod. Nevýhodou biologického čištění je však nízká maximální vstupní koncentrace nečistot ($\text{CHSK} < 15 \text{ g.l}^{-1}$) a dále nemožnost zpracovávat látky toxické, baktericidní nebo pěnnotvorné.

Další skupinou jsou metody používané původně pro náročnější úpravy pitné vody, označované jako chemické oxidace nebo jako pokročilé oxidační procesy, probíhající za atmosférického tlaku a teploty okolí. Principem jejich působení je vznik radikálů s oxidačními účinky, poněkud hydroxylového radikálu. Nejznámější z nich - ozonizace však vyžaduje řádově nižší koncentrace oxidovatelných látek proti biologickému čištění ($\text{CHSK} \sim 0,5-1,7 \text{ g.l}^{-1}$). Používá se vzduch nebo kyslík obohacený cca 10 % ozonu, výhodou je třináctinásobně větší rozpustnost ozonu ve vodě proti kyslíku. Fotooxidací, působením ultrafialového záření na peroxid vodíku nebo na polovodičový katalyzátor TiO_2 se uvolňují také hydroxylové radikály se silně oxidačním účinkem. Oxidaci organických nečistot za vzniku oligomerů a jejich následnou koagulaci podporuje systém enzymu peroxydasa a peroxid vodíku. Koncentrovanější odpadní vody lze zpracovávat více jak 100 let známou Fentonovou reakcí¹, při které reaktivní hydroxylové radikály vznikají reakcí peroxidu vodíku se železnatými ionty v kyselém prostředí. Následnou neutralizací dojde navíc ke koagulaci vysrážením hydroxidu železitého.

Zvláštní místo v tomto výčtu zaujímá tzv. mokrá oxidace² nečistot ve vodách vzduchem nebo kyslíkem za zvýšeného tlaku a teploty. Tento proces se nabízí jako nejvhodnější vzhledem k vysokým koncentracím ($\text{CHSK} \sim 20-200 \text{ g.l}^{-1}$) nečistot v průmyslových vodách a velké kapacitě zpracování.

Spalování odpadních vod je výhodné až za podmínky, kdy spalné teplo nečistot ($\text{CHSK} > 200 \text{ g.l}^{-1}$) kryje výparné teplo vody a ohřev spalin. Přítomnost většího množství anorganických solí ve vodách může však působit technické problémy, např. tvorbu úsad.

Charakteristika mokré oxidace

Mokrá oxidace se v současnosti provádí buď jako předstupeň před biologickým čištěním (pak dostačuje vést oxidaci do stadia biologicky dále rozložitelných látek, např. kyseliny octové), nebo se provozuje s cílem regenerace nebo dalšího zpracování anorganických látek ve vodách, např. regenerace chemikálií z výroby celulosy (pak je nezbytná totální oxidace organických látek až na oxid uhličitý a vodu).

Tabulka I
Realizované procesy mokré oxidace³

Reakční podmínky	Oxidace		
	katalytická mokrá	mokrá - vzduchem	superkritická ^a mokrá
Teplota, °C	130-250	200-325	370-570
Tlak, MPa	2-5	2-21	22-27
Doba zdržení, min	10-60	10-90	1-10
Konverze	90-98	80-99	99-99,999
Produkty	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ soli a organ. kyseliny	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ soli a organ. kyseliny	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ soli
Reaktory	autoklávy, probublávané kolony, zkrápěné reaktory	probublávané kolony	trubka v trubce uložená v hloubkovém vrtu 1500-3000 m
Odhad nákladů, DM/m ⁻³	20 (Nippon Shokubai)	30-60 (Zimpro)	60-250 (EWT)

^a Pozn.: kritický bod vody $T_c = 373,976 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 22,055 \text{ MPa}$

Oxidaci organických látek charakterizuje volně radikálový mechanismus, probíhající přes stadium hydroperoxidů. Mírnějších reakčních podmínek lze dosáhnout použitím katalyzátorů na bázi kovových iontů a oxidů Mn, Cu, Fe, Zn a vzácných kovů Pt, Pd a Ru. Meziprodukty oxidace jsou nižší organické kyseliny, např. octová, které jsou značně odolné vůči další oxidaci. Výhodou procesu je autotermní provozování, kdy reakční teplo hradí energetické nároky na ohřev a poměrně nízká teplota proti spalování neumožňuje vznik dioxinů. Nevýhodou postupu je značně korozivní prostředí kladoucí velké nároky na materiál reaktoru, který musí být alespoň smaltovaný a v případě chlorovaných látek dokonce plátovaný titanem.

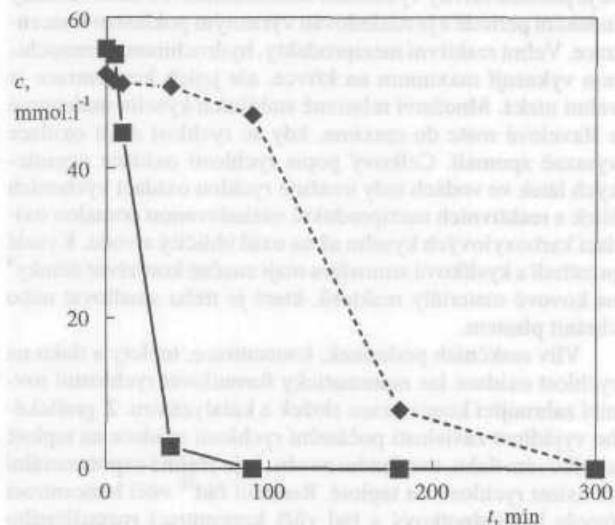
Realizované procesy mokré oxidace³ by bylo možné rozdělit do tří skupin podle podmínek, za nichž se oxidace provozuje. Přehled je uveden v tab. I. Klasická mokrá oxidace vzduchem byla patentována již v roce 1911 a první jednotka byla realizována v Norsku v roce 1958 pro regeneraci chemikálií z výroby celulosy. V současnosti je na světě v provozu asi 200 jednotek, řada z nich se používá také na oxidaci kalů z biologických čistíren. Oxidace je vedena v kontinuálních probublávaných reaktorech při teplotě kolem 250 °C a tlaku cca 15 MPa.

Modifikací určenou pro speciální použití je oxidace provozovaná nad kritickým bodem vody, kdy dochází k dokonalé homogenizaci organických látek a kyslíku v prostředí. Tato „superkritická“ oxidace je určena pro likvidaci zvláště nebezpečných látek. Proces je značně investičně a energeticky náročný. Vysokého tlaku se dosahuje hydrostatickým tlakem reakční směsi, protože reaktor typu „trubka v trubce“ je umístěn v hloubkovém vrtu. Použitím katalyzátorů lze zmírnit reakční podmínky na teplotu do 150 °C a tlak kolem 5 MPa. Oxidace se provádí buď vsádkově v autoklávech, nebo kontinuálně v probublávaných reaktorech katalyzovaná většinou solemi mědi nebo železa⁴ a ve zkrápěných reaktorech s tvarovaným nosičovým katalyzátorem na bázi vzácných kovů⁵. Právě tyto kontinuální procesy mokré oxidace se uplatňují jako součást jednotlivých výrobních jednotek ve farmaceutickém nebo barvářském průmyslu s cílem zlepšení biologické

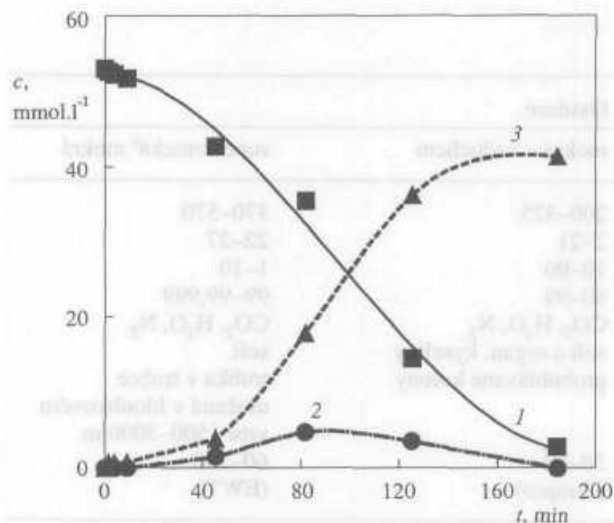
rozložitelnosti odpadních proudů. Jednotky tedy oxidují buď chemická individua, nebo podobné látky a téměř konstantní složení oxidované odpadní vody umožňuje optimalizovat jejich návrh i provoz.

Technologické aspekty katalytických mokrých oxidací

K významným faktorům, které determinují technologický postup mokré oxidace, patří autokatalytický průběh reakce, velké množství paralelně následných reakcí za vzniku obtížně oxidovatelných nižších karboxylových kyselin a vývoj značného reakčního tepla. Jejich vliv je demonstrován pro větší názornost na oxidaci vodného roztoku fenolu, typické bakteri-



Obr. 1. Porovnání autokatalytického (●) a katalyzovaného průběhu oxidace fenolu⁶ (●), 140 °C, 5 MPa, 0,625 g.l⁻¹ CHEROX 46-11 (33 % CuO)



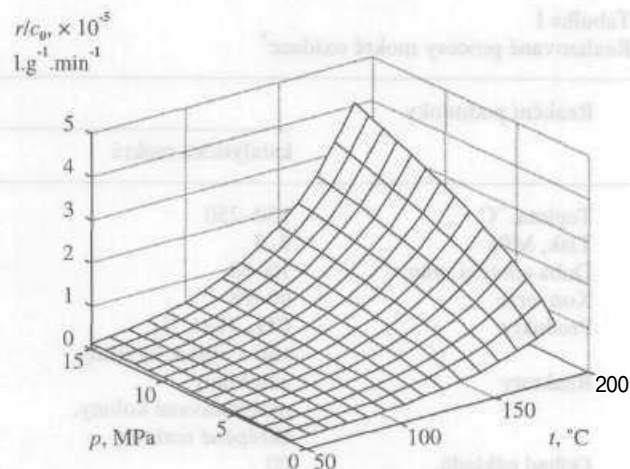
Obr. 2. Koncentrační profily reakčních komponent 1. fenol (●), 2 hydrochinon (○), 3 dikarboxylové kyseliny (▲) (0,5 g kat. Chezacarb, 5 MPa a 141,5 °C)

Radikálové reakce vykazují autokatalytický průběh charakterizovaný na počátku tzv. indukční periodou, kdy reakce probíhá jen velmi pomalu. Na obr. 1 je na závislosti koncentrace fenolu na době reakce porovnán autokatalytický průběh s katalyzovanou oxidací oxidem měďnatým na nosiči⁶. Indukční perioda je po dosažení kritické koncentrace hydroperoxidů následována autokatalytickým průběhem, kdy je reakce urychlována vznikajícími radikálovými meziproducty. Katalyzátor zkrátí indukční periodu⁷ a potlačí potenciální nebezpečí skryté v latentním průběhu oxidace, následovaném vybavením velkého množství tepla.

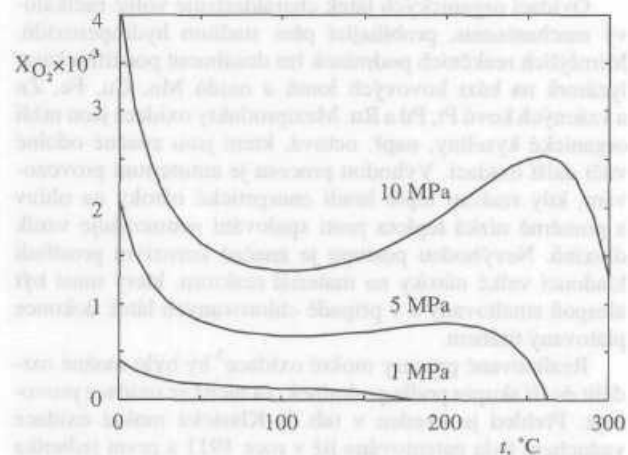
Rychlost oxidace jednotlivých meziproductů oxidace fenolu dokládají na obr. 2 následující koncentrační profily reakčních komponent⁸. Na závislosti koncentrace na době reakce je počátek křivky výchozího fenolu konkávně zakřiven díky indukční periodě a je následován výrazným poklesem koncentrace. Velmi reaktivní meziproducty, hydrochinon a benzochinon vykazují maximum na křivce, ale jejich koncentrace je velmi nízká. Množství relativně stabilních kyselin maleinové a šťavelové roste do maxima, kdy se rychlost další oxidace výrazně zpomalí. Celkový popis rychlosti oxidace organických látek ve vodách tedy uvažuje rychlou oxidaci výchozích látek a reaktivních meziproductů následovanou pomalou oxidací karboxylových kyselin až na oxid uhličitý a vodu. Kyselé prostředí a kyslíková atmosféra mají značné korozivní účinky⁹ na kovové materiály reaktorů, které je třeba smaltovat nebo chránit platem.

Vliv reakčních podmínek, koncentrace, teploty a tlaku na rychlost oxidace lze matematicky formulovat rychlostní rovnicí zahrnující koncentrace složek a katalyzátoru. Z grafického vyjádření závislosti počáteční rychlosti oxidace na teplotě a celkovém tlaku, uvedeném na obr. 3, je zřejmá exponenciální závislost rychlosti na teplotě. Reakční řád¹⁰ vůči koncentraci fenolu byl jednotkový a řád vůči koncentraci rozpuštěného kyslíku, která je úměrná celkovému tlaku korigovanému na tenzi páry vody, odpovídal hodnotě 0,5.

Komplikací představuje anomální rozpouštění kyslíku ve



Obr. 3. Vliv teploty (t , °C) a tlaku (p , MPa) na počáteční rychlost oxidace fenolu, autokláv, kat. Chemviron Carbon, počáteční koncentrace fenolu 54 mmol.l⁻¹

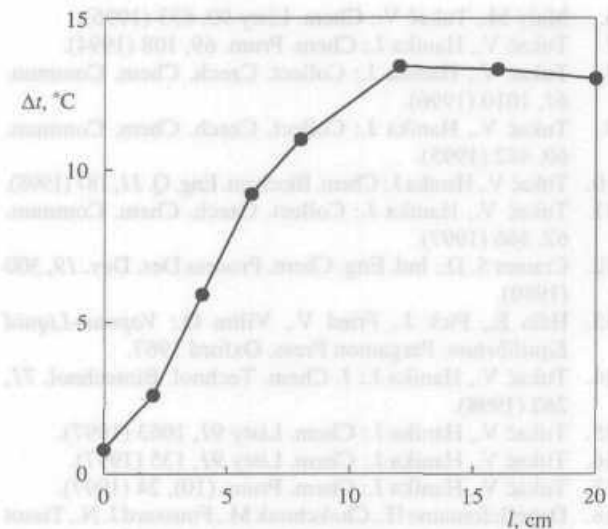


Obr. 4. Závislost molárního zlomku kyslíku X_{O_2} rozpuštěného ve vodě pro různý celkový tlak¹¹

vodných roztocích, protože na koncentraci rozpuštěného kyslíku závisí rychlost oxidace. Závislost rozpustnosti kyslíku na teplotě vykazuje minimum v okolí bodu varu vody, zvláště patrné při vyšším tlaku. Na obr. 4 je uvedena závislost rovnovážné koncentrace kyslíku na teplotě zkonstruovaná¹¹ pro tři hodnoty celkového tlaku na základě empirických korelací pro teplotní závislost Henryho konstanty¹² a pro tenzi par vody¹³.

Za nízkého tlaku rozpustnost kyslíku ve vodě s teplotou klesá, naopak procesy superkritické oxidace využívají dokonalé mísitelnosti vody, organických látek a kyslíku za vysokých teplot a tlaků.

Během všech oxidačních procesů se uvolňuje značné množství reakčního tepla. Na obr. 5 je uveden vzrůst teploty při oxidaci pouze 0,5 % vodného roztoku fenolu v reaktoru s nehybnou vrstvou katalyzátoru. Nárůst dosáhl 14 °C, který



Obr. 5. Tepelné efekty oxidace, ustálený profil teplotního vzrůstu (Δt , °C) v loži zkrápleného reaktoru při oxidaci fenolu¹⁴ (Z = délka lože v cm)

odpovídá přibližně 35 % míře oxidace¹⁴. U odpadních vod s vyšším obsahem organických látek, řádově několik procent, může při oxidaci dojít k ohřevu až o několik set stupňů, proto je třeba při návrhu brát v úvahu chlazení a využití reakčního tepla, včetně hledisek provozní bezpečnosti.

Rychlost oxidace látek ve vodě lze stanovit ze spotřeby kyslíku¹⁵, analýzy složení nebo stanovení parametrů jako jsou CHSK a celkový organický uhlík. Následující vyhodnocení průběhu oxidace a stanovení kinetických parametrů lze s výhodou provádět pomocí simulátorů technologických procesů, např. Aspen Plus^{16,17}.

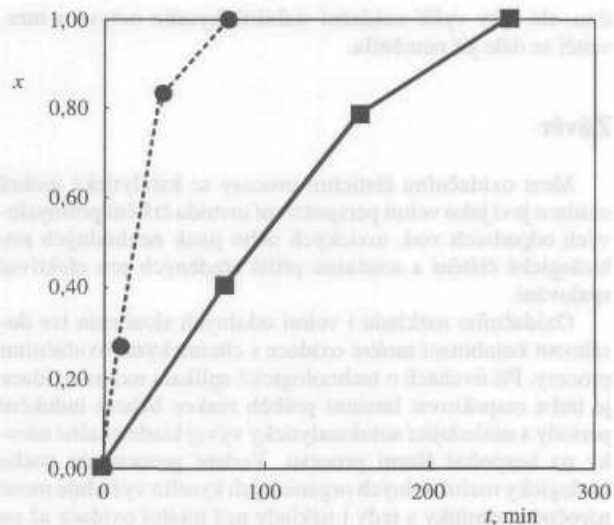
Případové studie

Jako ukázky aplikací katalytické mokré oxidace jsou uvedeny příklady oxidací vod z výroby významného barvářského poloproduktu H kyseliny a odpadní vody z výroby kyseliny akrylové, výchozí suroviny řady disperzí pro nátěrové hmoty a stavebnictví.

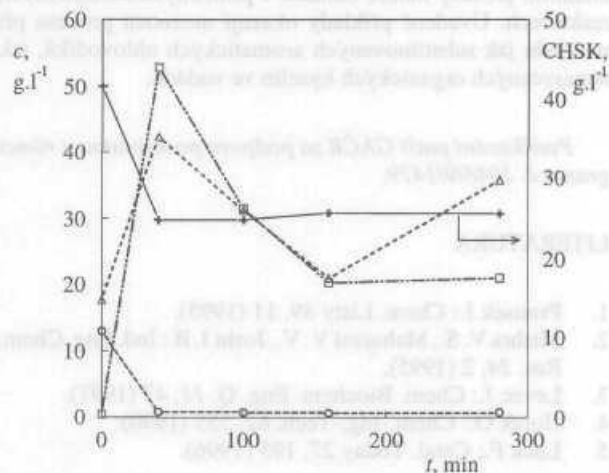
Po krystalizaci významného barvářského produktu, kyseliny 4-amino-5-hydroxy-naftalen-2,7-disulfonové, tzv. H kyseliny, z níž vychází celá řada azobarviv, odpadají filtráty s vysokým obsahem biologicky obtížně rozložitelných látek. Odpadní vodu charakterizuje obsah až 5 % organických látek a 25 % Na_2SO_4 , CHSK 60 g.l^{-1} , značná kyselost pH 1,5 a objem desítek tun denně.

Návrh řešení čištění těchto vod spočívá ve zvýšení biologické rozložitelnosti přítomných organických látek katalytickou mokrou oxidací a následném zpracování v biologické čistírně za současného využití existujících nízkotlakých smaltovaných aparátů. Nevýhodu nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku lze překonat např. kombinací mokré oxidace s chemickými oxidačními procesy¹⁸.

Na obr. 6 je porovnána závislost konverze oxidace H kyseliny na době reakce pro nekatalyzovanou autooxidaci a pro mokrou oxidaci katalyzovanou železnatými ionty. Vy-



Obr. 6. Porovnání konverze (x) H kyseliny při nekatalyzované (••) mokré oxidaci a oxidaci katalyzované Fe^{2+} ionty (•) při $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a 5 MPa



Obr. 7. Průběh kombinované katalytické mokré oxidace vod při $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a 5 MPa , (+) CHSK, (O) kyselina akrylová, (•) kyselina mravenčí, (A) kyselina octová

soké konverze výchozí látky bylo v autoklávu dosaženo již za 76 minut. Nevýhodou vsádkové oxidace je poměrně malá kapacita zpracování, kterou lze překonat přeměnou režimu procesu na kontinuální.

Podobně i vody odcházející z výroby kyseliny akrylové dosahují značných objemů a jejich vyčištění vyžaduje nemalou zpracovatelskou kapacitu. Výhodou je, že neobsahují větší množství anorganických látek a organické nečistoty představují převážně kyseliny octové, mravenčí a kyselina akrylová a její estery v množství řádově desetin procent.

Na obrázku 7 je uveden průběh koncentrací reakčních složek při mokré oxidaci. Ze závislostí je zřejmé, že kyselina akrylová se oxiduje na kyselinu mravenčí, která je také produktem oxidace kyseliny octové. Chemická spotřeba kyslíku CHSK po zreagování kyseliny akrylové poklesla více jak o tře-

tinu, ale díky vyšší oxidační stabilitě kyselin octové a mra-
venčí se dále již nemění.

Závěr

Mezi oxidačními čisticími procesy se katalytická mokrá
oxidace jeví jako velmi perspektivní metoda čištění průmyslo-
vých odpadních vod, toxických nebo jinak nevhodných pro
biologické čištění a současně příliš zředěných pro efektivní
spalování.

Oxidačního rozkladu i velmi odolných sloučenin lze do-
sáhnout kombinací mokré oxidace s chemickými oxidačními
procesy. Při úvahách o technologické aplikaci mokré oxidace
je třeba respektovat latentní průběh reakce během indukční
periody a následující autokatalytický vývoj klade značné náro-
ky na bezpečné řízení procesu. Vedení procesu do stadia
biologicky rozložitelných organických kyselin vyžaduje méně
náročné podmínky a tedy i náklady než totální oxidace až na
oxid uhličitý a vodu. U odpadních vod s obsahem organických
látek na úrovni několika procent může ohřev reakčním teplem
oxidace dosahovat až stovek stupňů, toto teplo je třeba efektiv-
ně využít. Velké objemy vod lze účinně zpracovat jen konti-
nuálními procesy mokré oxidace v průtočných katalytických
reaktorech. Uvedené příklady ukazují možnosti procesu při
rozkladu jak substituovaných aromatických uhlovodíků, tak
nenасыčených organických kyselin ve vodách.

*Poděkování patří GAČR za podporu poskytnutou v rámci
grantu č. 104/99/1479.*

LITERATURA

1. Prousek J.: Chem. Listy 89, 11 (1995).
2. Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B.: Ind. Eng. Chem.
Res. 34, 2 (1995).
3. Levec J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 11, 47 (1997).
4. Horak O.: Chem.-Ing.-Tech. 62, 555 (1990).
5. Luck F.: Catal. Today 27, 195 (1996).

6. Malý M., Tukač V.: Chem. Listy 90, 833 (1996).
7. Tukač V., Hanika J.: Chem. Prum. 69, 108 (1994).
8. Tukač V., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun.
61, 1010(1996).
9. Tukač V., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun.
60,482(1995).
10. Tukač V., Hanika J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 11, 187 (1998).
11. Tukač V., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun.
62, 866 (1997).
12. Cramer S. D.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 300
(1980).
13. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O.: *Vapour-Liquid
Equilibrium*. Pergamon Press, Oxford 1967.
14. Tukač V., Hanika J.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 71,
262(1998).
15. Tukač V., Hanika J.: Chem. Listy 91, 1063 (1997).
16. Tukač V., Hanika J.: Chem. Listy 91, 135(1997).
17. Tukač V., Hanika J.: Chem. Prum. (10), 24 (1997).
18. Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J. N., Tissot
D., Striolo P.: Environ. Pollut. 92, 155 (1996).

V. Tukač (Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): Catalytic Wet Oxidation of Industrial Waste Water

Sustainable technologies in the chemical industry need to
incorporate cleaning processes of effluents and recycling me-
dia. Substituted aromatics present in high concentration in
industrial waste waters, originating mainly from pharmaceu-
tical and dye industries are usually refractory and/or toxic for
a biologically active sludge. A catalytic wet oxidation of water
seems to be an economic alternative to an incineration process.
The key factors of the possible wet oxidation are discussed and
a case study of two different industrial problems (water with
sulphonaphthol or acrylic acid) is presented. The efficiency
of a wet oxidation system depends on reaction conditions and
it is possible to improve it by initiation with hydrogen peroxi-
de. The treatment capacity, strong corrosive conditions and
a utilization of reaction heat are necessary to account for
design purposes.