

ORTWIN LEITZKE

OBRÓBKA ŚCIEKÓW Z WYSYPISK METODĄ FOTOCHEMICZNEGO UTLENIANIA NA MOKRO

TREATMENT OF WASTE DUMPING SITES EFFLUENTS BY WET PHOTOCHEMICAL OXIDATION

PHU CHLOR SERVICE, 61-372 Poznań, ul. Romana Maya 1
WEDECO GmbH Postfach 3053 D 32020 Herford, Niemcy

Opisano metodę obróbki ścieków o wysokiej wartości ChZT oraz wysokiej zawartości chlorowcowanych węglowodorów, np. odcieki z wysypisk lub wody gruntowe o wysokiej zawartości wielopierścieniowych węglowodorów, które mogą być oczyszczane za pomocą samego ozonu lub kombinacji ozonu z UV, lub też w kombinacji oczyszczania biologicznego, ozonu i UV.

Pojęcie „utlenianie na mokro” jest przyjmowane w technice reakcji chemicznych dla zastosowania tlenu wraz z cząsteczkami organicznymi w wodnych roztworach i ich rozkładu w wysokich temperaturach ($T > 400^{\circ}\text{C}$) i pod wysokim ciśnieniem ($p > 300$ bar).

Ozon, trójatomowa cząsteczka tlenu, jest znacznie bardziej aktywny chemicznie niż dwuatomowa cząsteczka tlenu, dzięki czemu może rozkładać substancje organiczne już przy temperaturze otoczenia poniżej 40°C i ciśnieniu poniżej 5 bar. Ozonowanie jest więc reakcją utleniania na mokro o łagodnym przebiegu.

Przy $\text{pH} < 9$ ozon reaguje jonowo poprzez oddzielnie aktywnego atomu tlenu lub przez przyłączenie całej cząsteczki do organicznego wiązania podwójnego między atomami węgla i jego rozbitcie. Przy $\text{pH} > 9$ ozon reaguje rodnikowo. Rodniki tlenowe i hydroksylowe mogą być również wytwarzane z ozonu poprzez naświetlanie promieniami UV. Rodniki są jeszcze bardziej reaktywne niż ozon.

Utlenianie na mokro za pomocą samego ozonu lub kombinowaną metodą ozon/UV powoduje obniżenie w wodzie:

- rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)
- chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT)
- chlorowcowanych węglowodorów (AOX)
- lotnych chlorowanych węglowodorów (CKW)
- wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)
- pestycydów
- dioksyn.

Firma WEDECO rozwinęła kombinowaną metodę Ozon/UV do metody stosowanej w pełnej skali technicznej [1-4].

Celem technologii WEDECO jest bezpośrednia destrukcja zanieczyszczeń do poziomu akceptowanego ekologicznie. Cel ten zostaje osiągnięty metodą fotochemicznego utleniania z zastosowaniem ozonu i UV przy niskim ciśnieniu i w niskiej temperaturze. Ozon reaguje z wszystkimi związkami organicznymi, które posiadają podwójne wiązanie węgiel-węgiel. Niektóre krótkie węglowodory alifatyczne oraz chlorowcopochodne źle reagują z ozonem. Rozkład cząsteczek z takimi wiązaniami jest łatwiejszy drogą kombinowanego połączenia działania ozonu i UV. W wyniku reakcji powstają cząsteczki biodegradowane oraz dwutlenek węgla.

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY STĘŻENIAMI RWO I ChZT ORAZ DAWKĄ O₃

Parametrem reprezentującym sumaryczne stężenie substancji organicznych jest rozpuszczony węgiel organiczny (RWO).

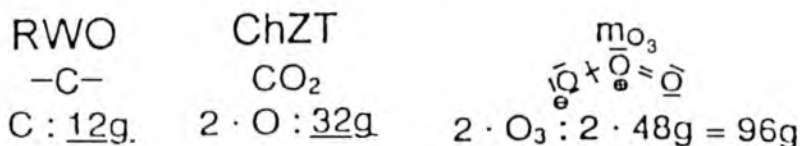
Ilość tlenu niezbędna do chemicznego utleniania organicznych substancji zawartych w wodzie, tj. do przeprowadzenia związanego węgla organicznego (C) w dwutlenek węgla (CO₂), określana jest jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Teoretyczne zapotrzebowanie ozonu na utlenianie w stosunku do ChZT wynosi:

$$\frac{m_{O_3}}{\text{ChZT}} = \frac{2 \cdot 48}{32} = \frac{96}{32} = 3$$

To samo zapotrzebowanie w stosunku do rozpuszczonego węgla organicznego wynosi:

$$\frac{m_{O_3}}{\text{RWO}} = \frac{2 \cdot 48}{12} = \frac{96}{12} = 8$$

Praktyka chemicznego utleniania odcieków z wysypisk ozonem wykazuje, że niezbędne są mniejsze dawki ozonu, zależności pomiędzy RWO, ChZT i dawką ozonu podano niżej:



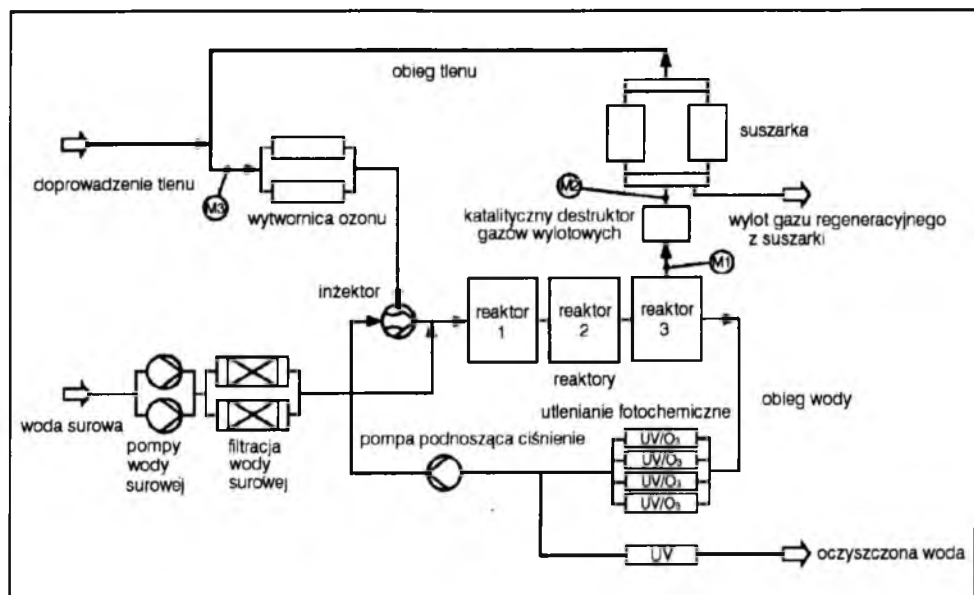
$$\frac{\text{ChZT}}{\text{RWO}} = \frac{32}{12} = 2,7$$

$$\frac{m_{O_3}}{\text{ChZT}} = \frac{96}{32} = 3$$

$$\frac{m_{O_3}}{\text{RWO}} = \frac{96}{12} = 8 \leftarrow 2,7 \cdot 3$$

Opis procesu

Na rycinie 1 przedstawiono schemat kombinowanej metody Ozon/UV. Surowa woda jest dodawana do obrabianej wody, płynącej w obiegu. Woda obiegowa jest również wykorzystywana do absorpcji ozonu, wytwarzanego z tlenu. Jonowe reakcje pomiędzy substancjami zawartymi w wodzie a ozonem przebiegają w zbiornikach reakcyjnych. Reakcje rodnikowe pomiędzy ozonem, promieniowanie, UV oraz związkami organicznymi zachodzą w reaktorze UV. Nierozpuszczony tlen, po przejściu przez katalityczny destruktor gazu wylotowego, zostaje osuszony i ponownie zastosowany do wytwarzania ozonu. Proces fotochemicznego utleniania, z zastosowaniem obiegów – wod-



Ryc.1 Schemat obróbki ścieków kombinowaną metodą WEDECO Ozon/UV

nego i gazowego – odbywa się przy ciśnieniu min. 5 bar abs. i temperaturze w granicach od 0 do 40°C (Ryc.1)

Doświadczenia laboratoryjne uzyskane przy badaniach obróbki odcieków z co najmniej 100 różnych wysypisk zostały potwierdzone w skali pilotowej na 25 różnych wysypiskach. Jednocześnie, wg stanu na koniec sierpnia 1994, w eksploatacji znajduje się 13 dużych instalacji WEDECO do fotochemicznego utleniania na mokro ładunków ChZT i AOX za pomocą kombinowanej metody Ozon/UV. Instalacje te znajdują się na następujących wysypiskach: Bastwald (od 04/89 do 04/92, 1,5 kg/h O₃), Bastwald (od 04/92, 6 kg/h O₃), Hunxe (od 06.1993, 6 kg/h O₃), Wesendorf (6 kg/h O₃, od 07.1993 12 kg/h O₃), Peine (8 kg/h O₃), Eggenfelden (6 kg/h O₃), Alt Duvenstedt (6 kg/h O₃), Ecklack (12 kg/h O₃), Braunschweig (3 × 12 kg/h O₃ = 36 kg/h O₃), Deggendorf (2 × 8 kg/h O₃ = 16 kg/h O₃), Singhofen (10 kg/h O₃), Sachsenhagen (6 kg/h O₃), Zeulenroda (6 kg/h O₃), Beselich (6 kg/h O₃).

Wymienione instalacje są wykonywane w formie zblokowanej – kontenerowej i posiadają wysoki stopień automatyzacji i bezpieczeństwa. Funkcjonalna dyspozycyjność i gotowość do obróbki odcieków wynosi we wszystkich przypadkach ok. 90%. Osiągnięto w wyniku rozwiązania następujących problemów w zakresie: zanieczyszczenia zbiorników reakcyjnych, któremu zapobiega filtracja przed reaktorami, korozji przewodów gazowych, której zapobiega adsorber kwasów, zanieczyszczenia destruktora ozonu resztkowego: poprzez adsorpcję lotnych węglowodorów chlorowanych, zatrucia ryb poprzez zapewnienie równowagi oczyszczonej wody.

Cechy kombinowanej metody WEDECO Ozon/UV

1) Wytwarzanie ozonu z tlenu metodą cichych wyładowań elektrycznych przy ciśnieniu w wytwornicy ozonu w wysokości od 1,3 do 3,0 bar abs.

2) Uzyskiwanie stężenia ozonu w wysokości pomiędzy 100 a 150 g/m³, przy wytwarzaniu ozonu z tlenu w urządzeniach w pełnej skali technicznej przy jednostkowym zużyciu energii od 6,5 do 9,8 kWh/kg O₃, przy temperaturze wody chłodzącej 5°C i wydajności do 60 kg O₃/h

3) Wytwarzanie ozonu z tlenu posiadającego punkt rosy min. -50°C (z reguły pomiędzy -65°C a -75°C) oraz zawartości metanu 15 ppm.

4) Wprowadzanie ozonu do wody lub wodnych roztworów przy pomocy iniektorów lub sprężarek z pierścieniem wodnym przy ciśnieniach w układzie 5 bar abs., uzyskanych poprzez podniesienie ciśnienia cieczy i gazu.

5) Podniesienie ciśnienia cząstkowego w celu lepszego rozpuszczenia ozonu w wodzie oraz utrzymania w roztworze ewentualnych produktów reakcji takich jak: dwutlenek węgla i lotne węglowodory, chlorowcowodory oraz węglowodory z zawartością siarki i azotu [3].

6) Zwiększenie liczby teoretycznych powierzchni wymiany, tj metoda rozpuszczania ozonu z zachowaniem równowagi pomiędzy gazem a wodą.

7) Wydzielenie wody z gazów odlotowych.

8) Katalityczna destrukcja ozonu i organicznych związków chloru, siarki i azotu w gazie odlotowym ze zbiorników reakcyjnych.

9) Zawrócenie niewykorzystanego tlenu do ponownego wytwarzania ozonu, po uprzednim oczyszczeniu na katalizatorach z tlenków metali i osuszeniu na silikażelu lub sicie molekularnym, w celu osuszenia tlenu poprzez adsorpcję wody.

10) Zmniejszenie kosztów eksploatacji w wyniku recyrkulacji tlenu, gdyż w zależności od typu reakcji dodaje się tu jedynie od 10 do 25% ilości świeżego tlenu, jaka byłaby normalnie potrzebna do wytwarzania ozonu.

11) Ekologicznie korzystna destrukcja substancji organicznych, np. AOX i ChZT, do postaci lepiej rozkładalnych biologicznie lub wręcz do CO₂ i HCl, z bezpośrednim rozwiązaniem problemu na miejscu bez koniecznej adsorpcji np. na węglu aktywnym, która stanowi jedynie przesunięcie problemu do innego procesu.

12) Kombinacja reakcji jonowych i rodnikowych, korzystna z punktu widzenia konieczności minimalizacji nakładu energii, niezbędnej do ukończenia sumarycznej reakcji, przy wykorzystaniu zalet obu różnych mechanizmów reakcji.

Wytwarzanie ozonu, absorpcja ozonu i ogólna absorpcja gazu, absorpcja promieniowania UV, reakcje jonowe i rodnikowe, obróbka gazów odlotowych i ich wykorzystanie i przygotowanie jako gazu zasilającego wytwornicę ozonu oraz sterowanie i kontrola procesu stanowią jedną całość.

Na pełną skalę techniczną rozpoczęto oczyszczać odcieki ozonem i UV – po obróbce biologicznej – na wysypisku Bastwald, w kwietniu 1989. W serii badawczej czasy przetrzymania (RT) odcieku (Vw) w obiegu wynosiły od 1,4 do 7,5 godzin, przy czym przemiana ozonu (mO₃) zaadsorbowanego przez wodę na redukcję ChZT wzrastała w stosunku od 1,3 do 4,1.

Oznacza to, że przy wzroście masy podawanego ozonu i wzroście czasu przebywania odcieku w układzie możliwy był wzrost stopnia destrukcji ChZT (tabela II).

Tabela II. Wyniki doświadczeń z Bastwald

RT (h)	Vw odciek (m ³ /h)	mO ₃ absorb. (g/h)	(O ₃)w (g/m ³)	ΔChZT <g/m ³)	ΔChZT (%)
1,4	2,2	506	230	176	48
2,0	1,5	678	452	216	55
4,3	0,7	480	686	300	80
7,5	0,4	560	1.400	345	92

Przy czasie przetrzymania ok. 4 h i dopływie odcieku 0,7 m³/h oraz podawaniu ozonu w ilości 480 g/h lub 686 g/m³ możliwe było obniżenie wartości ChZT z 377 g/m³ na 77 g/m³, a więc o 300 g/m³, tj. o 80%.

Zawartość AOX zostawała przy tym zmniejszana z 520 μg/l do 108 μg/l, a więc o 412 μg/l tj. o 79%.

Obniżenie zawartości AOX, przy zastosowaniu takich samych dawek ozonu i natężenia UV jak przy redukcji ChZT, następowało wg krzywej o większym współczynniku nachylenia niż dla redukcji ChZT. Wartości ChZT i AOX mogą zostać w surowym odcieku obniżone metodą fotochemicznego utleniania tak znacznie jeszcze przed obróbką biologiczną, jak pokazano na rys. 5 i 6, że następujący po nich stopień biologicznego oczyszczania może jeszcze lepiej usunąć zanieczyszczenia. Odpływ z procesu fotochemicznego utleniania metodą Ozon / UV może być dalej oczyszczany w biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych.

Przy połączeniu fotochemicznego utleniania na mokro ze stopniem wstępnej obróbki biologicznej możliwe jest uzyskanie wartości: ChZT < 60 mg/l i AOX < 70 μg/l. Wyniki doświadczeń wskazują, że dopuszczone przepisami górne wartości odpływu do odbiornika (ChZT=200 mg/l, AOX=500) mogą być obniżone (ryc. 2–6).

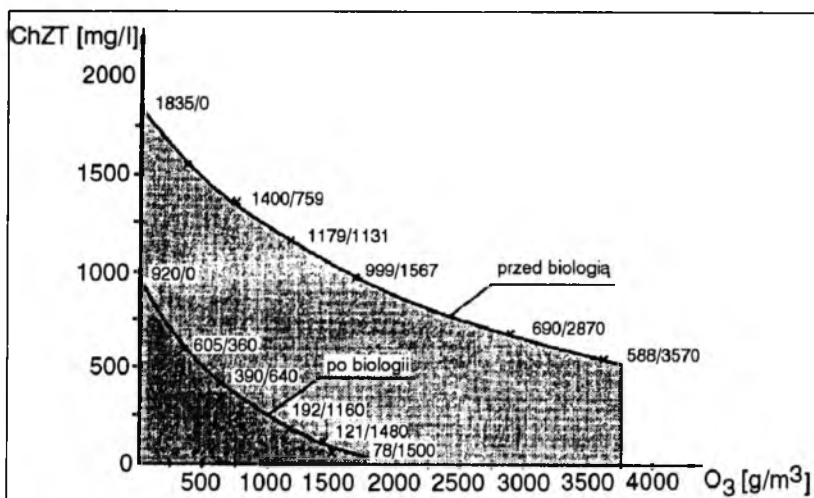
OCENA NA PODSTAWIE DOŚWIADCZEŃ PRAKTYCZNYCH

1. Przy wzroście ilości podawanego ozonu oraz wzroście napromieniowania UV możliwe jest obniżenie wartości ChZT poniżej 100 mg/l. Wartość AOX może zostać obniżona poniżej 100 μg/l. Obniżenie wartości tych parametrów jest jedynie kwestią kosztów obróbki.

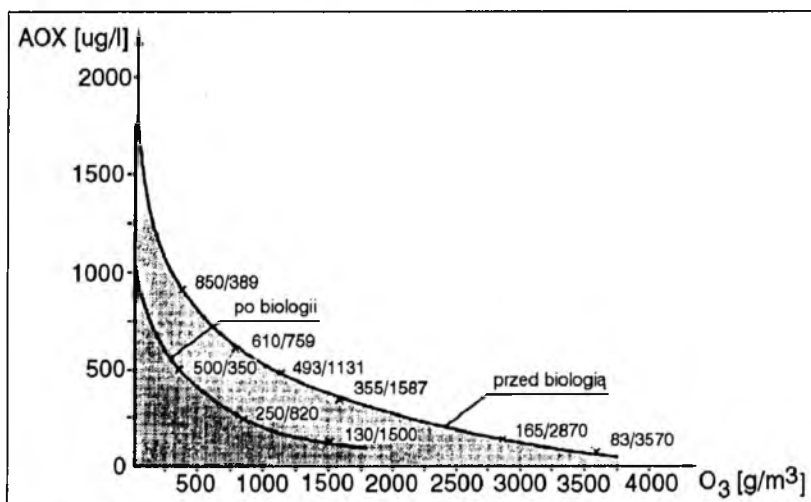
2. Przy równych warunkach utleniania metodą Ozon/UV krzywa rozkładu AOX ma przebieg bardziej stromy niż krzywa rozkładu ChZT. Prawdopodobnie ta zachodzi przy stabilnej wartości pH > 7.

3. Obecność związków amoniaku podnosi znacznie konieczną dawkę ozonu. Wzrost ten ma zawsze miejsce w odcieku nie poddanym uprzedniej obróbce biologicznej oraz w odcieku poddanym obróbce biologicznej o niedostatecznym stopniu nityfikacji.

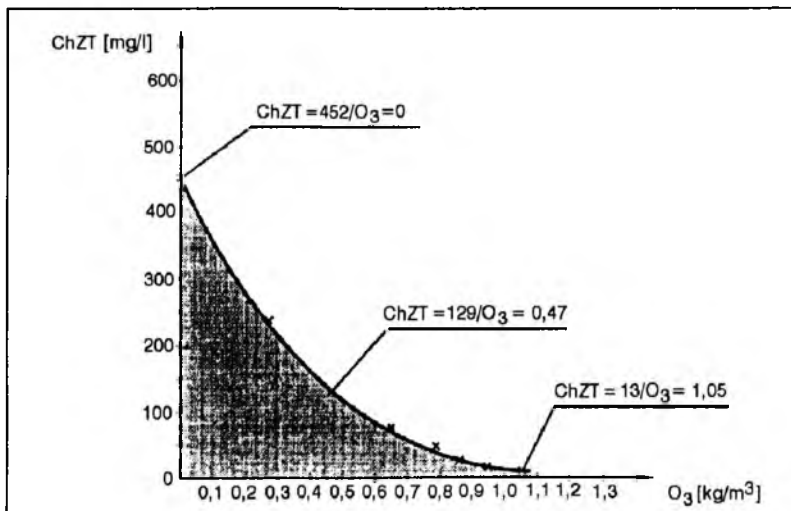
4. Jeśli stężenie amoniaku po biologicznej nityfikacji i denityfikacji jest mniejsze niż 10 mg/l, a przygotowany w ten sposób odciek posiada wystarczającą pojemność buforową, wówczas aż do stężenia ChZT dopływu w wysokości 1500 mg/l ilość ozonu, konieczna do obniżenia wartości ChZT poniżej 200 mg/l, wynosi max. trzykrotną wartość wlotowego stężenia ChZT. Dla utlenienia niższych stężeń ChZT dopływu niezbędna jest również niższa masa ozonu.



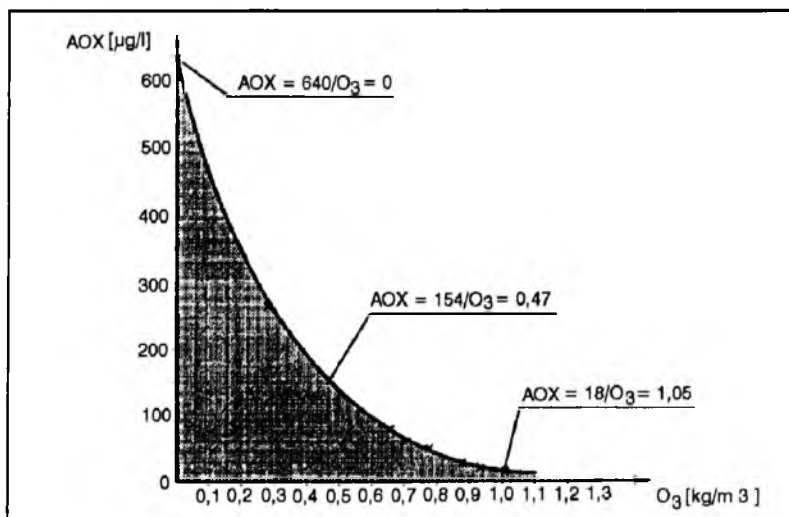
Ryc. 2 Redukcja ChZT metodą Ozon/UV w odcieku z wysypiska przed i po stopniu oczyszczenia biologicznego



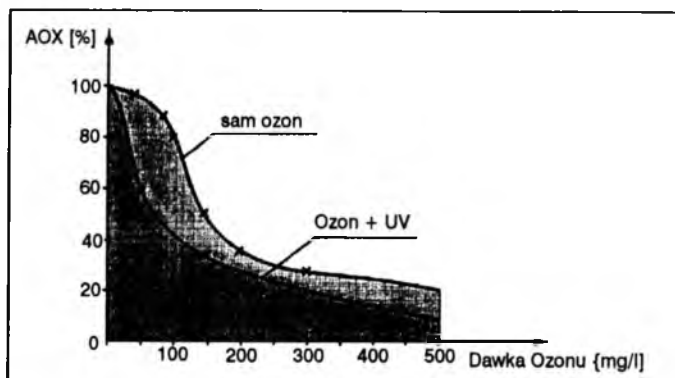
Ryc. 3 Redukcja AOX metodą Ozon/UV w odcieku z wysypiska przed i po stopniu oczyszczenia biologicznego



Ryc. 4 Redukcja ChZt w odcieku z wysypiska B. metodą Ozon/UV. Obróbce poddano odciek po wstępnym oczyszczeniu biologicznym



Ryc. 5 Redukcja AOX w odcieku z wysypiska B. metodą Ozon/UV. Obróbce poddano odciek po wstępnym oczyszczeniu biologicznym.



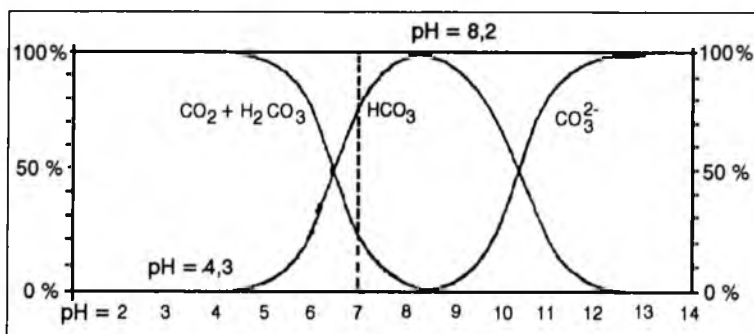
Ryc. 6 Procentowa redukcja AOX przy zastosowaniu samego ozonu (górna krzywa) oraz ozonu w kombinacji z UV (dolna krzywa) w zależności od dawki ozonu.

5. W procesie WEDECO po stopniu ozonowania następuje naświetlanie promieniami UV w celu utworzenia rodników z pozostałego w wodzie ozonu resztkowego i dalszego obniżenia zawartości pozostałych jeszcze trudnoutlenialnych substancji. To fotoutlenianie daje dalszą poprawę skuteczności utleniania AOX o min. 10%. Ten stopień fotochemicznego utleniania jest niezbędny wówczas, gdy AOX w dopływie przekracza wartość $1000 \mu\text{g/l}$, a wymagana wartość w odpływie jest niższa niż $200 \mu\text{g/l}$. W nowych instalacjach zapotrzebowanie mocy na wytwarzanie UV jest zmniejszone dzięki zastosowaniu specjalnych niskociśnieniowych urządzeń WEDECO do wytwarzania UV.

6. Jeśli za pomocą kombinowanej metody WEDECO Ozon/UV zostanie na odpływie uzyskana wartość ChZTK mg/l wówczas wartość BZT₅ mieści się poniżej 20 mg/l i nie ma potrzeby dalszej obróbki odcieku po procesie utleniania fotochemicznego.

WARTOŚCI pH PRZY UTLENIANIU OZONEM

Ozon reaguje w środowisku kwaśnym i zasadowym – przy niskich wartościach pH w sposób jonowy, przy wysokich wartościach pH w sposób rodnikowy. Przy wartościach $\text{pH} > 5$ zachodzi jednak reakcja odwrotna, która powoduje przechwycenie ozonu i jego rodników przez węglany i hydrowęglany, co powoduje wzrost zapotrzebowania na ozon (ryc. 7).



Ryc. 7 Zakres występowania CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} w zależności od wartości pH w temperaturze 20°C – patrz [1].

Jeśli wartość pH spadnie poniżej 4 wówczas obserwowany jest wzrost AOX w wyniku nieukończonego utleniania substancji organicznych. Ponadto, nie dopuszcza się odprowadzania do odbiornika oczyszczonego odcieku o $\text{pH} < 6,5$.

W metodzie WEDECO przyjęto wartości pH pomiędzy 5,5 a 8, które ustalają się po nityfikacji i denityfikacji dopływu do procesu chemicznego utleniania.

ANALIZY DODATKOWE

Analizy gazów przeprowadzono metodą spektrometrii masowej (metoda CI-MS). Do analizy pobierano próbki w następujących punktach: M1 – za ostatnim zbiornikiem reakcji, M2 – za katalizatorem do oczyszczania gazów, M3 – przed wytwornicą ozonu.

Tabela III. Analizy gazów

Typ związku	MP1	MP2	MP3
węglowodory	5,5	1,4	<0,2
węglowodory chlorowane	15,3	0,5	<0,1
fenole	0	<0,1	<0,1
chlorowane dwufenole	0	<0,1	<0,1
HCl	3,0	1,5	0,4
związki tlenowo-organiczne	95,6	1,6	3,4
organiczne związki siarki	1,2	<0,1	<0,1
SO ₂	0,4	0,3	<0,01
H ₂ O	980	7,400	0
CO ₂	1,270	1,585	1

Wyniki analiz zamieszczone w tabeli III pokazują, że recyrkulowany tlen, po usunięciu z niego niewielkiej ilości zanieczyszczeń, może służyć do wytwarzania ozonu. Wszystkie stężenia podano w ppm.

ZALETY METODY

Destrukcyjność zanieczyszczeń do poziomu akceptowalnego ekologicznie. Zamknięty obieg gazów uniemożliwia wydzielanie się jakichkolwiek trujących gazów. Dzięki bezpośredniemu rozkładowi nie występuje żadne odkładanie się zanieczyszczeń. Stopniowe wykorzystanie potencjału utleniającego samego ozonu i ozonu w kombinacji z UV. Odpowiednia opłacalność ekonomiczna: np. suma kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych na oczyszczenie 1 m³/h może mieścić się w zakresie pomiędzy 50 a 5 DM/m³. Koszty te zależą od wartości ChZT i natężenia przepływu oczyszczanego odcieku.

O. Leitzke

TREATMENT OF EFFLUENTS FROM WASTE DUMPING SITED BY WET
PHOTOCHEMICAL OXIDATION

Summary

Sewage with high chemical requirements for oxygen /CRO/ and high content of halogenic hydrocarbons, e. r. effluents from dumping sites of ground waters with high content of polycyclic hydrocarbons can be purified with ozone alone or in combination with ultraviolet radiation or in combination with biological processing, UV and ozone. These methods enable the effluents to be processed properly from the ecological as well as economic standpoints, and the obtained values of CRO, CRO and WWA meet the requirements set down in regulations.

PIŚMIENICTWO

1. *Hutter Leonard A.*: Wasser und Wasseruntersuchung, 4, 1990, s. 92, Verlag Salle und Sauerlander. -2. *Leitzke O.*: WLB, Luft und Boden, 1990, 7-8, s. 24-25. -3. *Leitzke O.*: Aufbereitung kontaminierter Grundwasser mit der Ozon/UV-Kombination und Die Reduzierung des Chemisches Sauerstoffbedarfs und der chlorierten Kohlenwasserstoffe im Abwasser mit Ozon und UV-Licht (ionische und radikalische Reaktionen), Kontakt und Studium Verfahrenstechnik, Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung, Band 188, Expert Verlag, 1993, s. 143-150 i 154-166. -4. *Leitzke O.*: Chemische Oxidation mit Ozon und UV-Licht unter einem Druck von 5 bar absolut und Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, gwf4, 1993, s. 202-207.

Otrzymano: 1995.09.15