VEOLIA

VODA 2017

Poděbrady, 20. – 22. září 2017

Ing. Radim Staněk, prof. Ing. Jana Zábranská CSc.

# Čištění odpadních vod z výroby nitrocelulózy

Královéhradecká provozní

# Nitrocelulóza

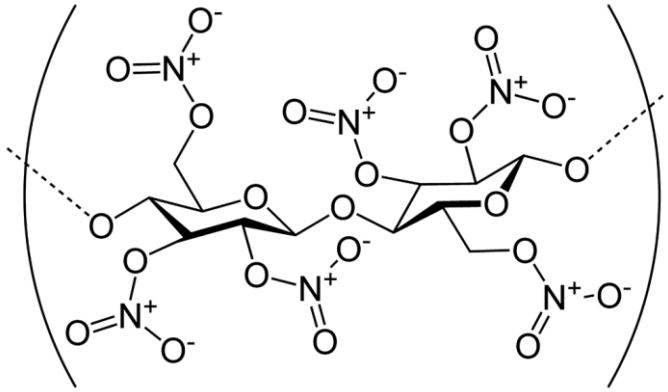
Synthesia, a.s. Pardubice vyrábí jako jeden ze svých stěžejních produktů nitrocelulózu.

1) Vojenská (obsah dusíku: 12 – 13,5%)

- výroba bezdýmného střelného prachu
- jako tuhé palivo do raketových motorů
- výroba trhavin

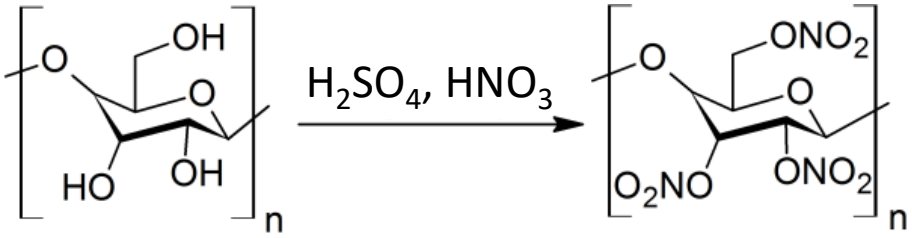
2) Průmyslová (obsah dusíku: 10 – 12%)

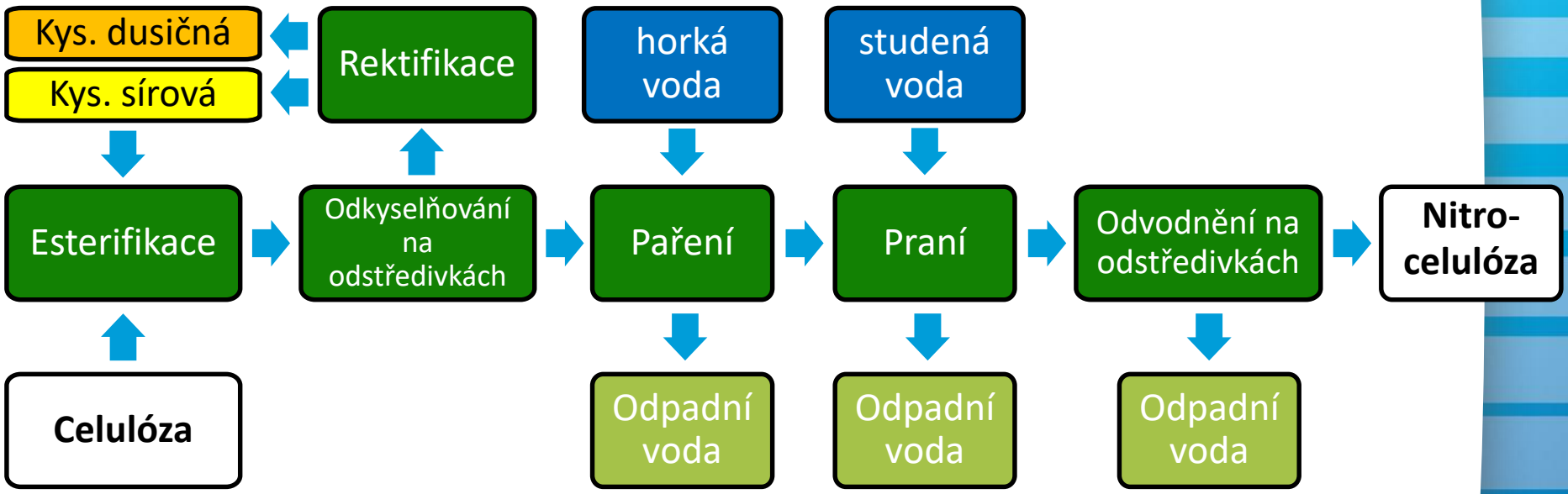
- výroba nitrocelulózových nátěrových hmot
- výroba celuloidu



Královéhradecká provozní

# Výroba nitrocelulózy



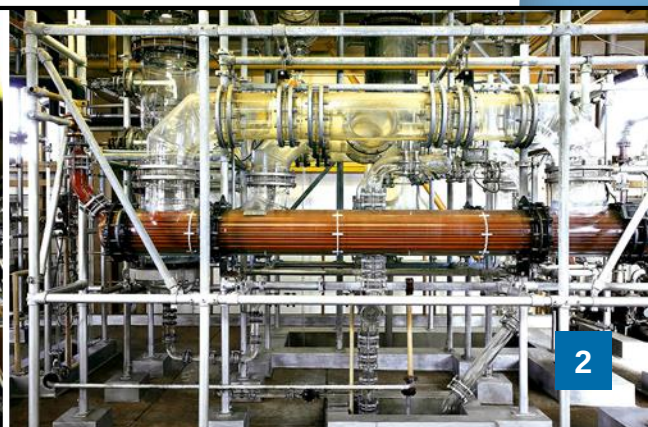




Královéhradecká provozní

# Složení a množství odpadních vod

| mg/l | pH | $N\text{-}NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $CHSK_{Cr}$ | NL |
|---|---|---|---|---|---|
| kvalita | 1 - 2 | 100 - 500 | 1 000 – 2 000 | 50 - 100 | 0 - 30 |

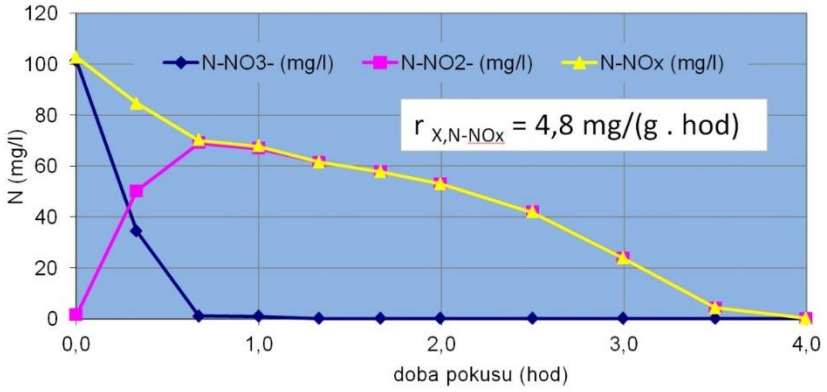
- Objem odpadních vod cca 2 000 000 $m^3$/rok
- Teplota od 15 °C do 35°C
- Povolení k nakládání v vodami od roku 2010 - pH, $N_{celk.}$
- Zařízení pro čištění OV – návrh VŠCHT

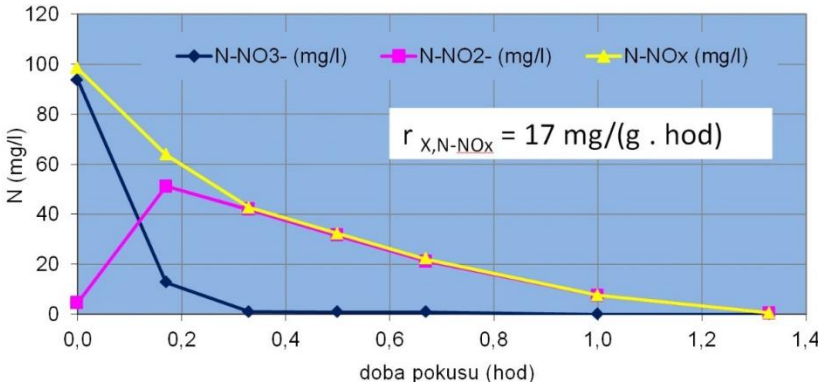


# Kinetické testy

Měření denitrifikačních rychlostí:

- methanol
- ethanol

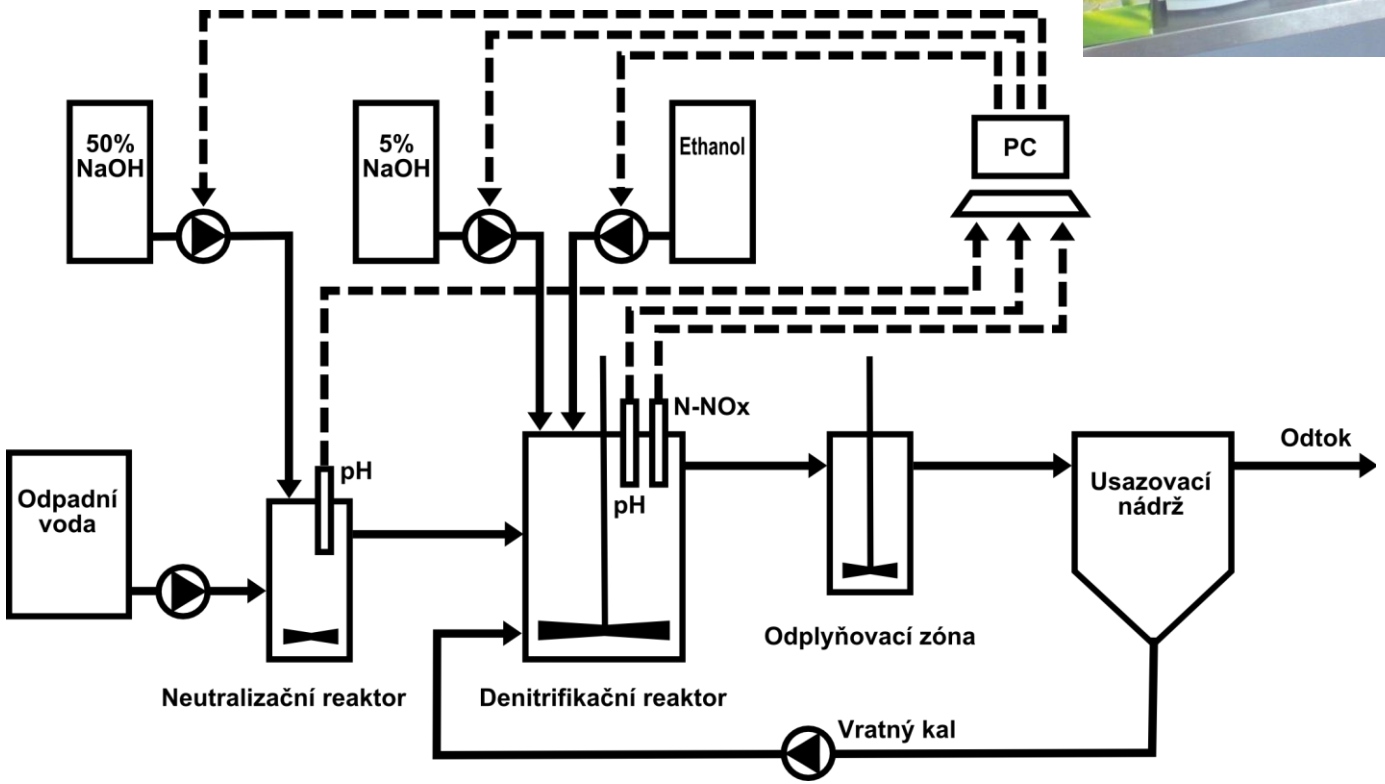



Královéhradecká provozní

# Kontinuální model
# 1 : 1 000 000

- ověření návrhu
- informace o chování systému



# Návrhy technologie

1) neutralizační činidlo

» hydroxid sodný

2) typ biologického reaktoru

» dokonale míchaný s biomasou v suspenzi a externím separátorem biomasy

3) substrát pro denitrifikaci

» ethanol

Královéhradecká provozní

# Princip čištění

**Neutralizace:** reakce kyselin s hydroxidy za vzniku vody a soli

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

**Denitrifikace:** mikroorganismy využívají dusičnan jako akceptor elektronů v anoxickém prostředí:

$$12\ NO_3^- + 5\ C_2H_5OH \rightarrow 6\ N_2 + 10\ CO_2 + 12\ OH^- + 9\ H_2O$$

- 2.86 g $CHSK_{Cr}$ je třeba na odstranění 1 g $N\text{-}NO_3^-$
- pH se zvyšuje v důsledku produkce hydroxidových iontů

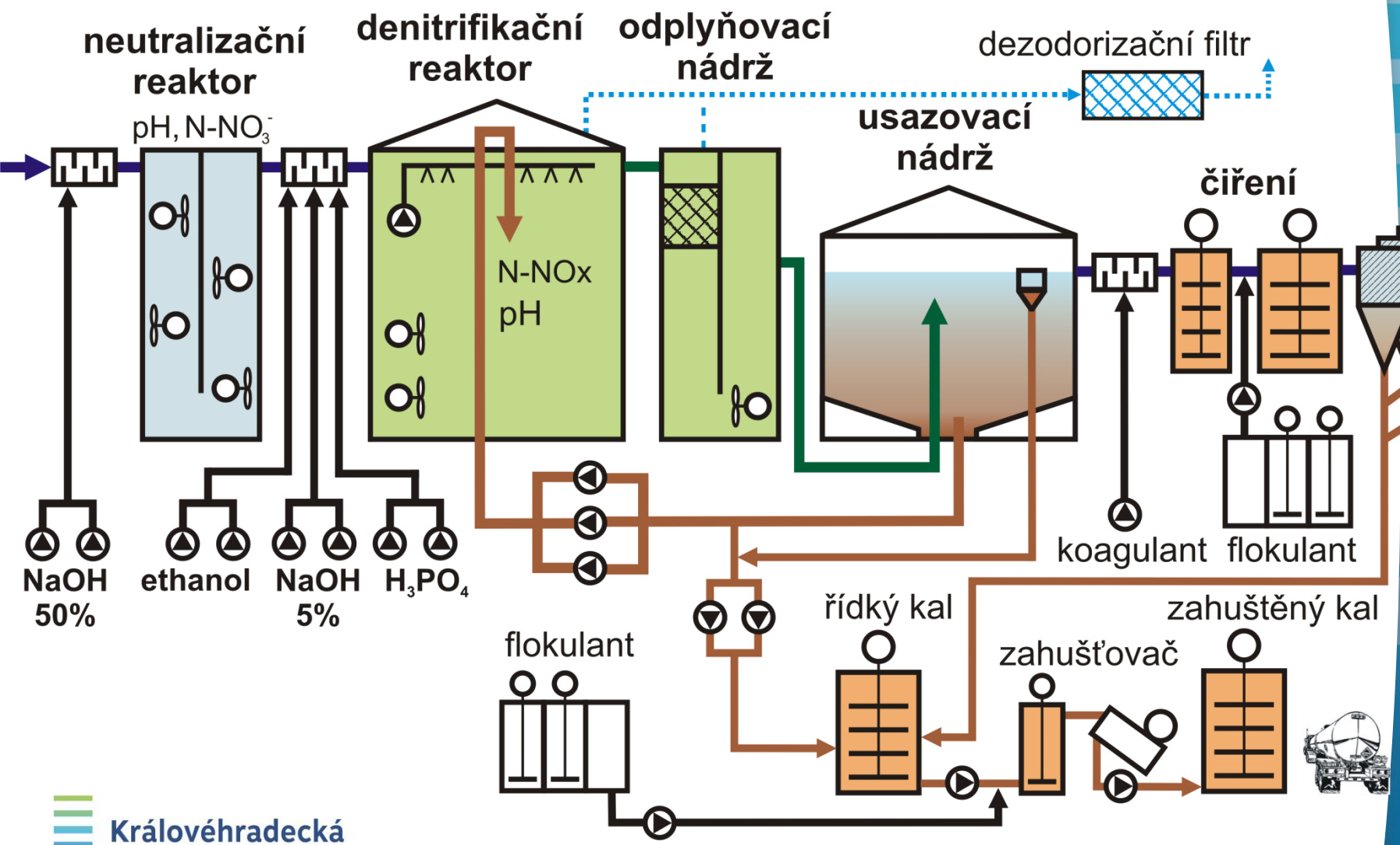
$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Královéhradecká provozní

# Vývoj zařízení

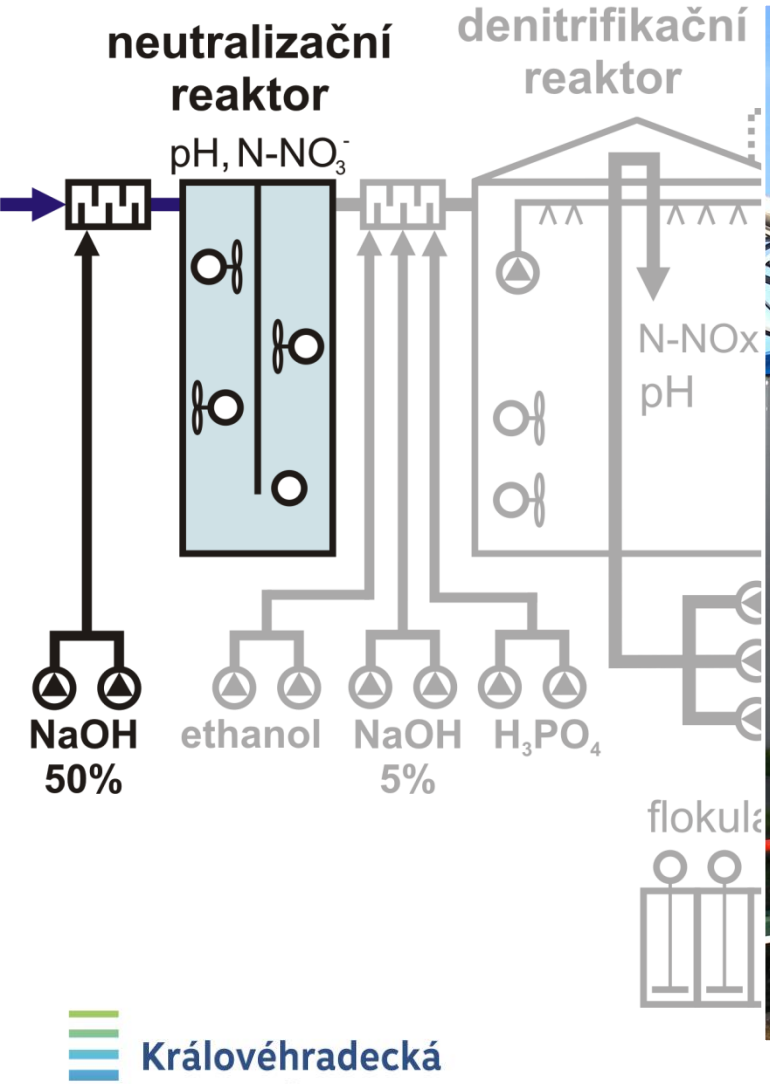
| | |
|---|---|
| 2005 | Princip čištění – prof. Ing. Jana Zábranská CSc. |
| 2006 | Modelové testy - VŠCHT Praha<br>Technicko-ekonomická studie - VŠCHT Praha<br>EKZA, spol. s r.o. |
| 2008 | Projektová příprava - EKZA, spol. s r.o.,<br>- UNIVERSE I spol. s r.o. |
| 2009 | Výstavba komplexu - Synthesia, a.s. |
| 2010 | Zkušební provoz - KHP, a.s. |
| 2012 | Trvalý provoz - KHP, a.s. |

# Schema zařízení



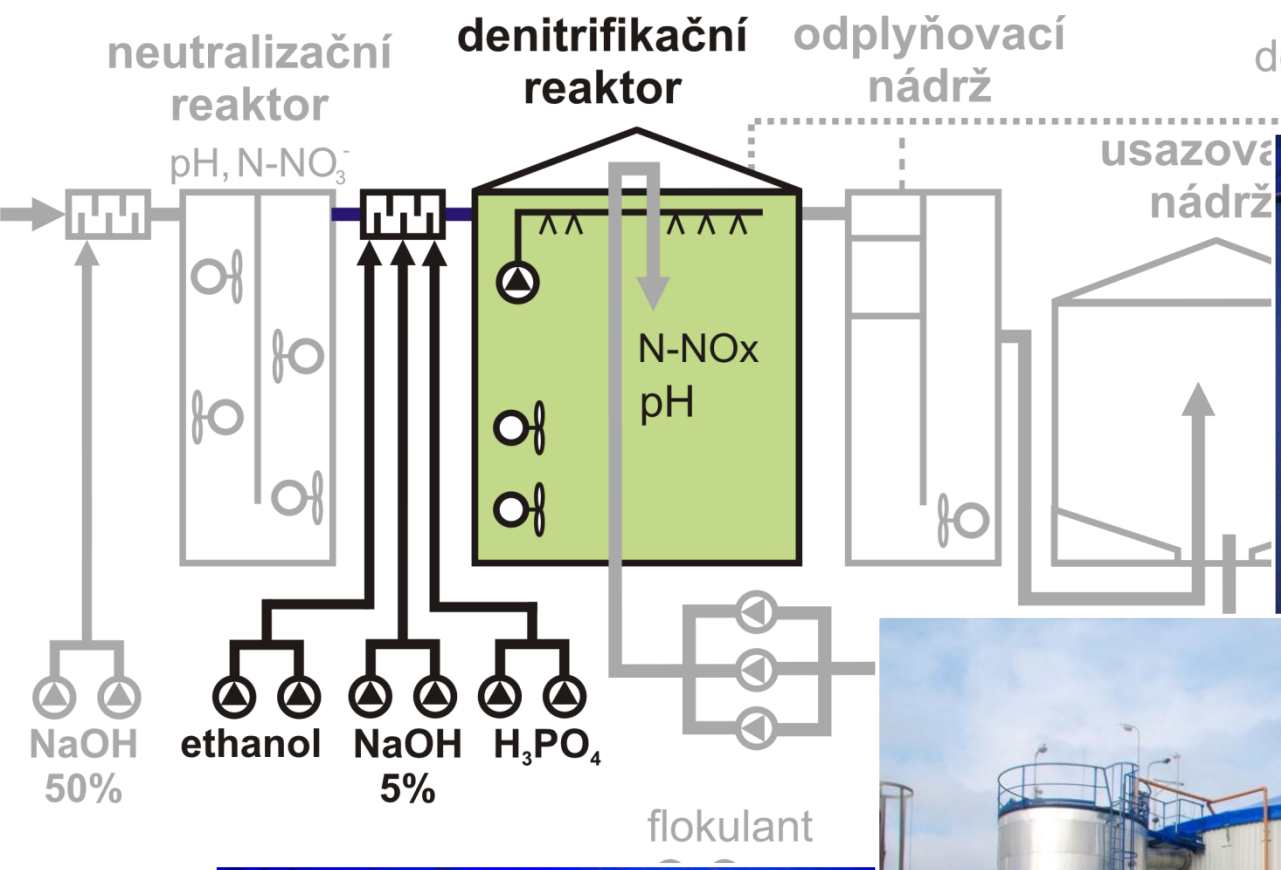

Královéhradecká provozní

# Neutralizace



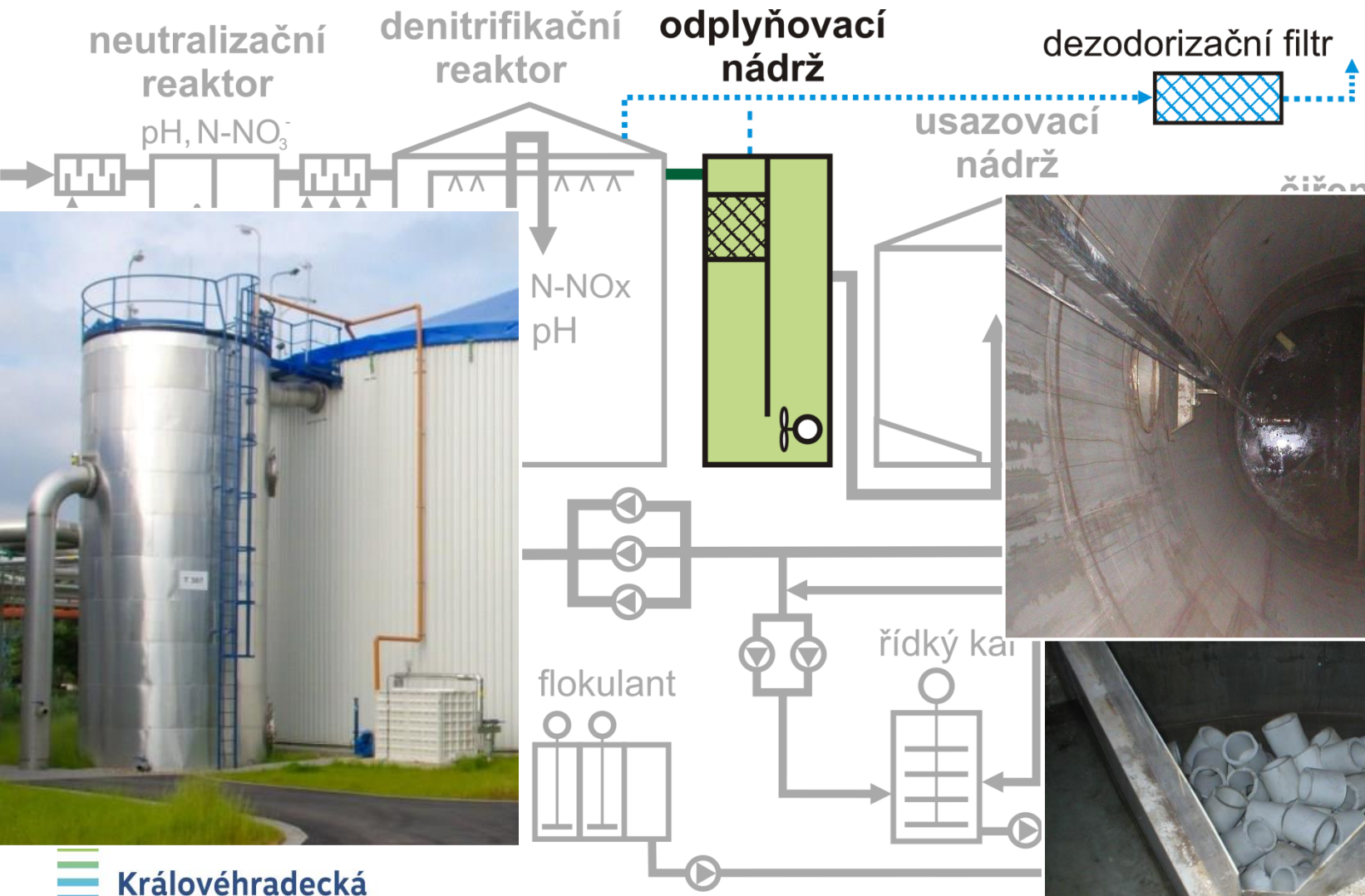
Královéhradecká provozní

# Denitrifikace



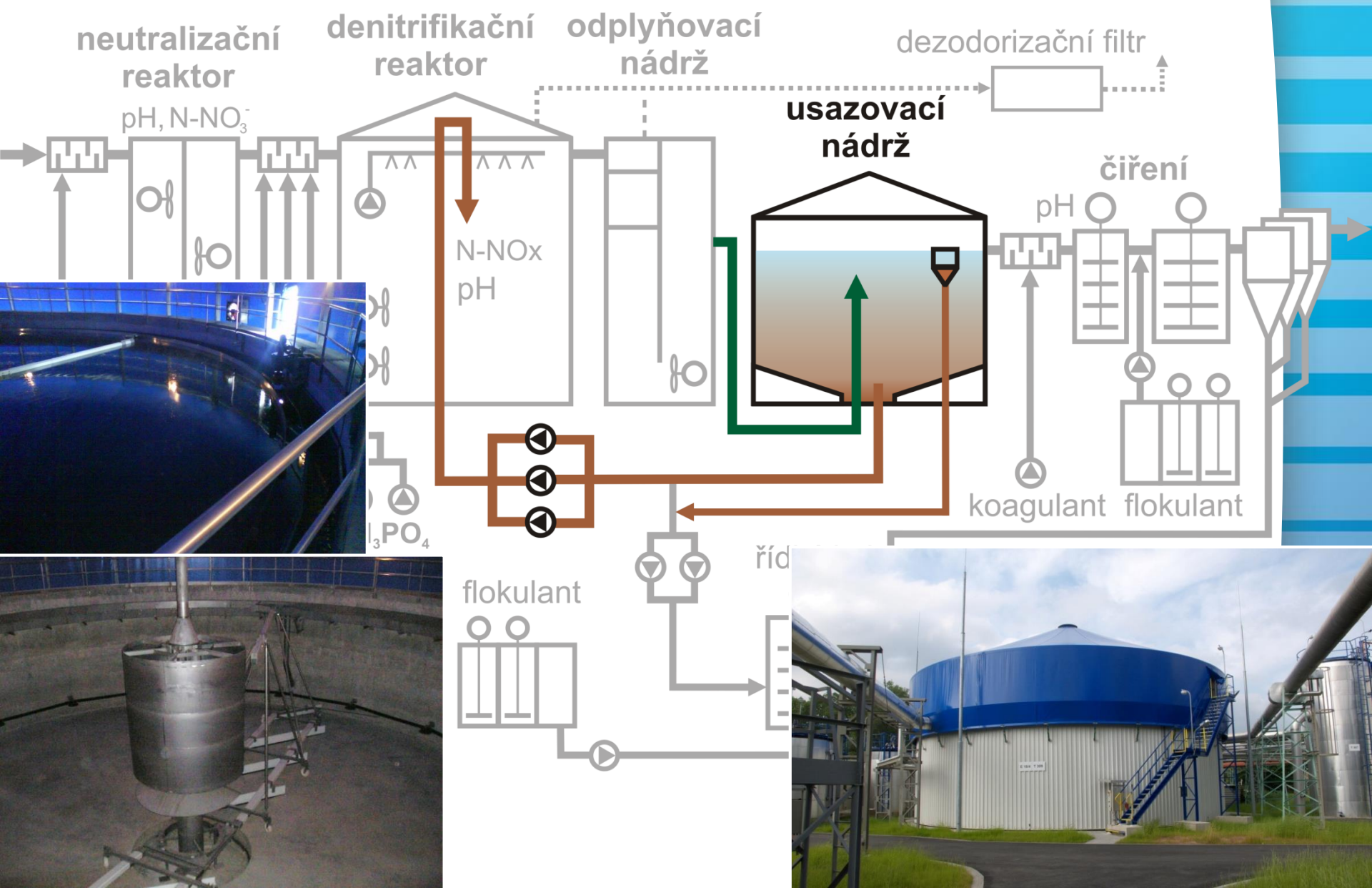
Král
prov

# Odplyňovací nádrž

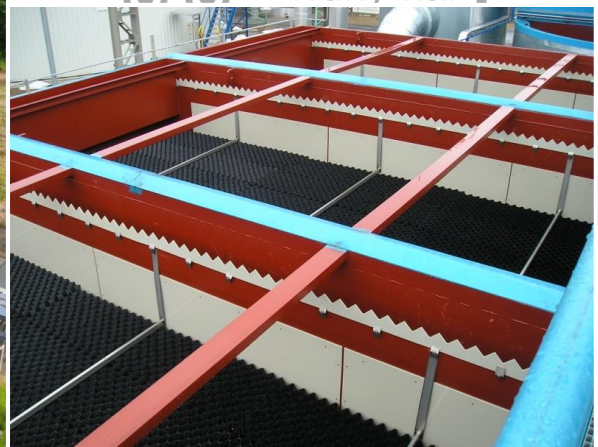


Královéhradecká provozní

# Usazovací nádrž



# Čiření



neutralizační reaktor

pH, $N\text{-}NO_3^-$

denitrifikační reaktor

N-NOx

pH

odplyňovací nádrž

usazovací nádrž

dezodorizační filtr

čiření

pH

koagulant

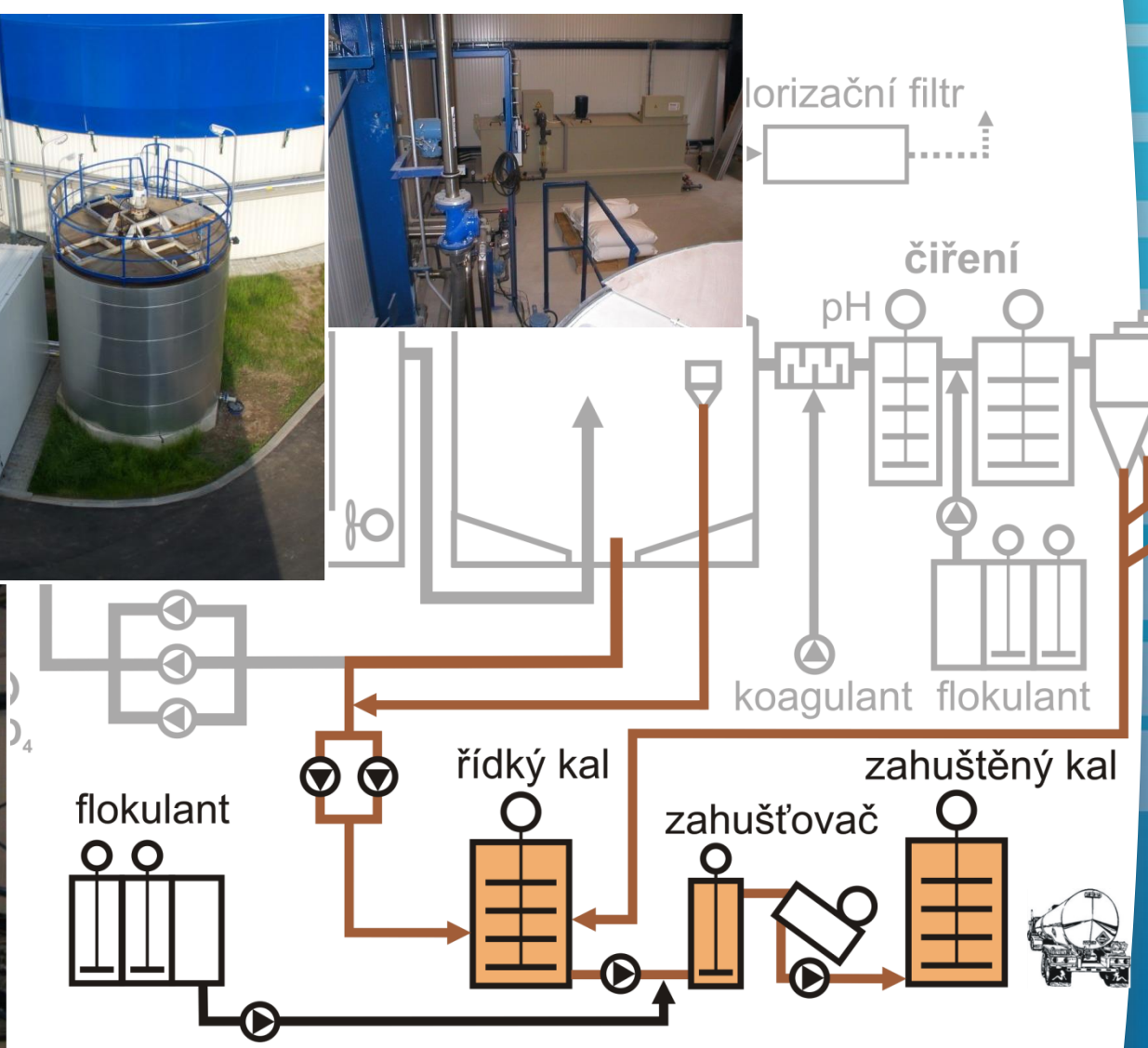
flokulant

řídký kal

zahuštěný kal

ušťovač

# Kalová koncovka



# Hydraulické a látkové zatížení

| Průtok odpadních vod | |
|---|---|
| 4 800 $m^3$ /d | 56 l/s (40 – 100 l/s) |

| Acidita | NaOH | | | poměr |
|---|---|---|---|---|
| kmol/d | $m^3$ 50%/d | t 100%/d | kmol/d | mol NaOH/mol acidity |
| 140 | 5,7 | 4,25 | 106 | 0,76 |

24% acidity je zneutralizováno hydroxidovými ionty produkovanými při denitrifikaci

| $\Delta$ $N\text{-}NO_3^-$ | ethanol | Celková spotřebovaná $CHSK_{Cr}$ | | poměr |
|---|---|---|---|---|
| t/d | $m^3$/d | t/d | EO | t CHSK/t N |
| 0,95 | 2,04 | 3,54 | 29 500 | 3,76 |

Královéhradecká provozní

# Technologické parametry

| | | |
|---|---|---|
| NL v denitrifikačním reaktoru | 2 - 3 | g/l |
| Organický podíl kalu | 80 | % |
| Kalový index | 200 | ml/g |
| Produkce přebytečného kalu | 0,9 | t suš./d |
| Průtok vratného kalu | 50 | l/s |
| Doba zdržení v reaktoru | 6 – 8 | hodin |
| Stáří kalu | 8 - 12 | dní |

- Koncentrace kalu je nižší než v běžných komunálních ČOV – důvodem jsou horší sedimentační vlastnosti kalu
- Organická sušina je vyšší v důsledku absence inertních anorganických látek v přítoku

Královéhradecká provozní

# Kvalita přítoku a odtoku

| mg/l | $N\text{-}NO_x^-$ | $N\text{-}NH_4^+$ | $CHSK_{Cr}$ | $BSK_5$ | NL | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Přítok | 196 | 0,4 | 65 | 21 | 21 | 1,7 |
| Odtok | 14 | 0,3 | 23 | 5 | 14 | 7,8 |

- Zařízení dokáže snížit koncentraci dusíku a upravit pH
- Investice do výzkumu - dlouhodobé modelové testy
- Důležitost expertních pracovních skupin (např. VŠCHT) pro průmyslovou sféru

# Regulace

1) Regulace dávkování neutralizačního činidla
   - 50% NaOH v neutralizačním reaktoru – na pH 2,5
   - 5% NaOH v denitrifikačním reaktoru – na pH 7
2) Regulace dávkování substrátu
   - podle ORP nespolehlivé
   - dopředná se zpětnou korekcí
     - měření $NO_3^-$ na vstupu (ISE)
     - měření sumy $NO_x^-$ v reaktoru (Nitratax - optika)
   - udržení stabilní koncentrace dusičnanů v reaktoru

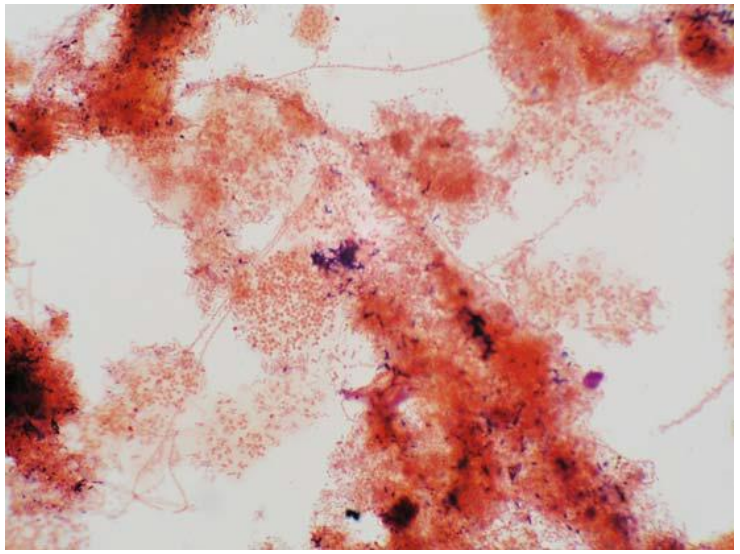
Královéhradecká provozní

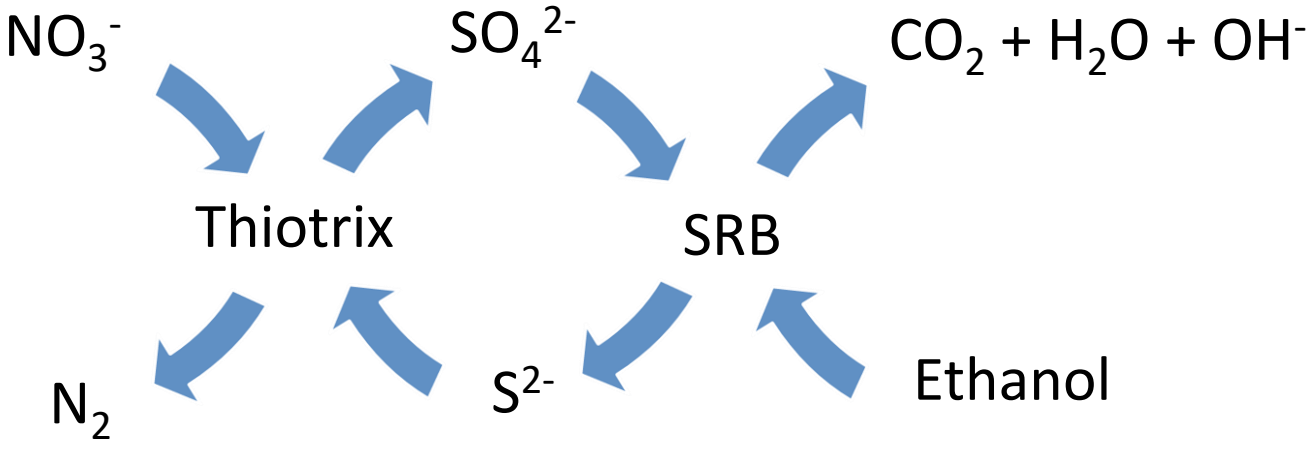
# Desulfatace

- Vysoké koncentrace síranů
- Přítomnost lehce rozložitelného substrátu
- Redukce síranů na sulfan
  - toxicita – nutnost utěsnění reaktoru
  - spotřeba substrátu
- Dokud jsou v systému přítomny dusičnany redukce až na sulfan neprobíhá

# Desulfatace

Sirné vlákno *Thiotrix spp.*



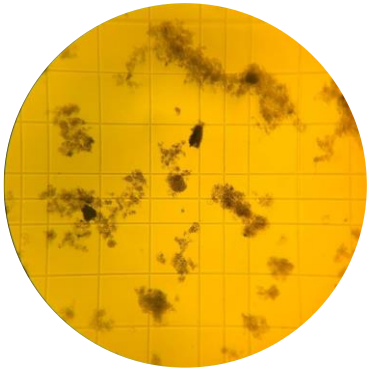



Královéhradecká provozní

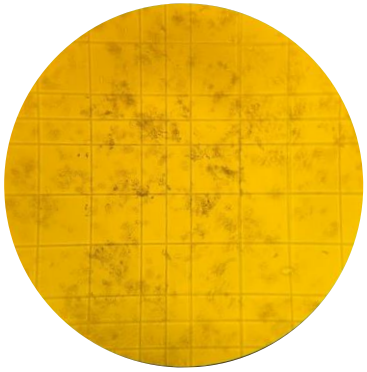
# Sedimentační vlastnosti kalu

Zoogleální bytnění = nadprodukce extracelulárních polymerů
Polymery zadržují velké množství vody a brání přiblížení vloček kalu k sobě.

- nízká sedimentační rychlost (KI ~ 200 ml/g)
- horší odvodnitelnost



Normální kal



Zoogleální kal

Normální aktivovaný a zoogleální kal

Po 30 minutách

Po 2 hodinách

Královéhradecká provozní

# Zhoršené sedimentační vlastnosti

- absence inertních nerozpuštěných látek na přítoku
- čistě směšovací reaktor bez koncentračního gradientu
- kultivace pouze v anoxických podmínkách
- substrát prakticky pouze v podobě rychle rozložitelného ethanolu
- nízké stáří kalu
- velké výkyvy v zatížení kalu

Královéhradecká provozní

# Inhibice denitrifikace

Nitrósní plyny nad hladinou denitrifikačního reaktoru

Oxid dusnatý

- meziprodukt denitrifikace
- volný radikál
- toxický

Královéhradecká provozní

# Teorie tvorby nitrózních plynů

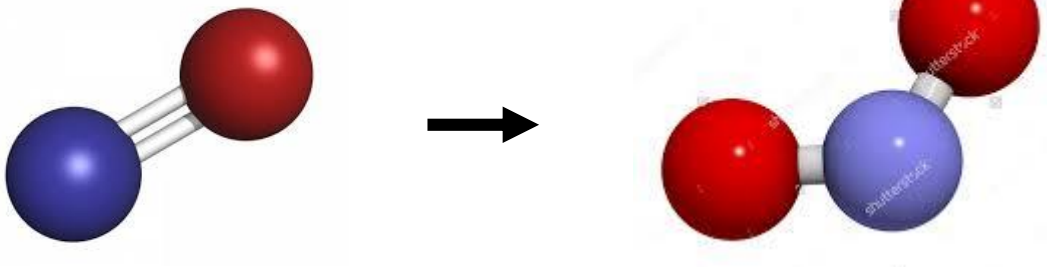
Vysoké zatížení, nízké pH → akumulace NO

$NO_3^-$ >>> $NO_2^-$ >> **NO** (aq) > $N_2O$ > $N_2$

Po dosažení hranice rozpustnosti

NO (aq) → NO (g)

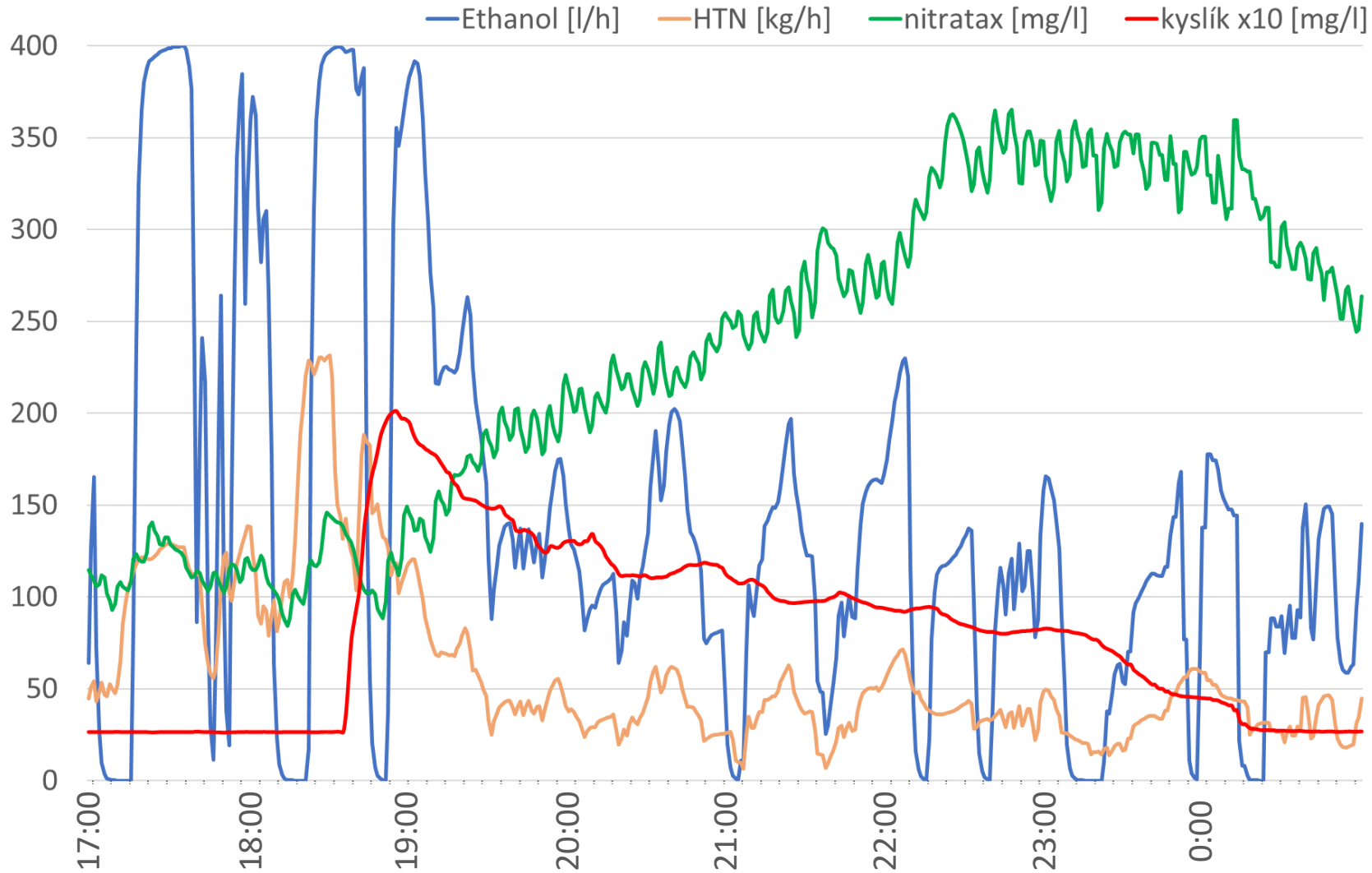
NO (g) + ½ $O_2$ → $NO_2$ (g)



Královéhradecká provozní

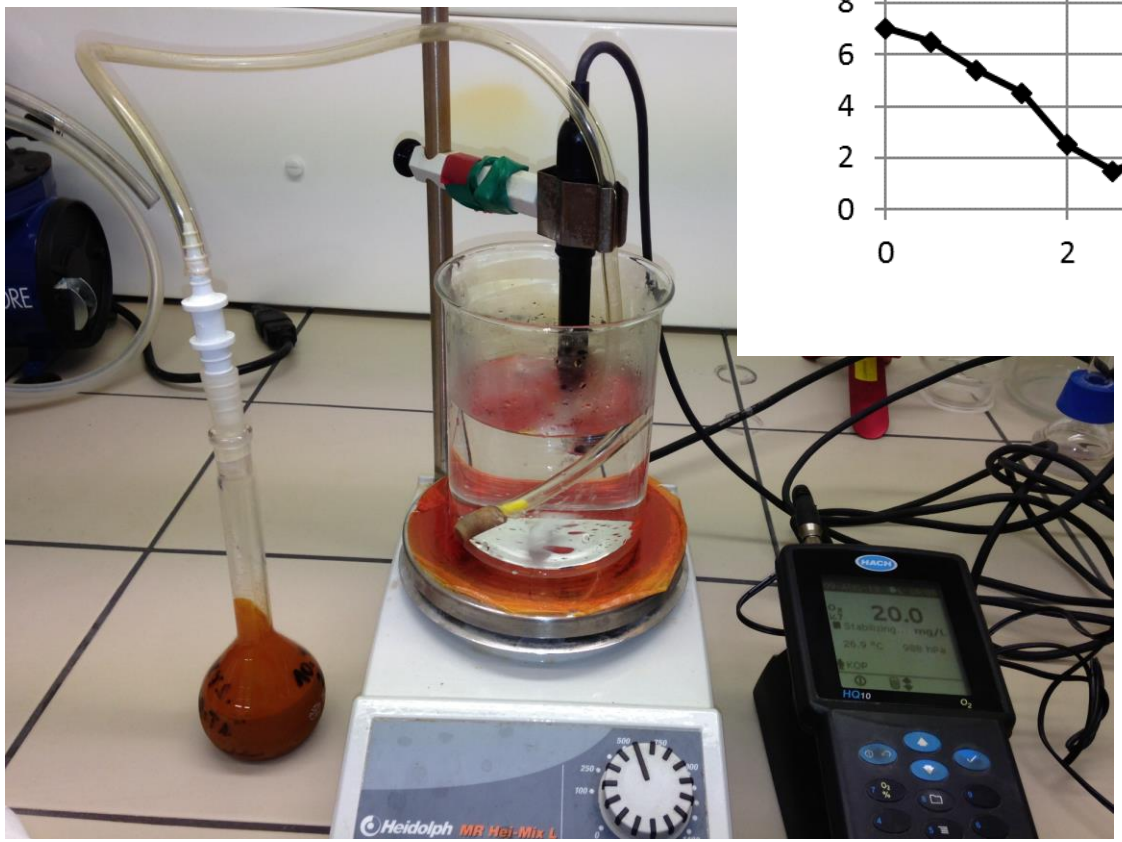
# Inhibice

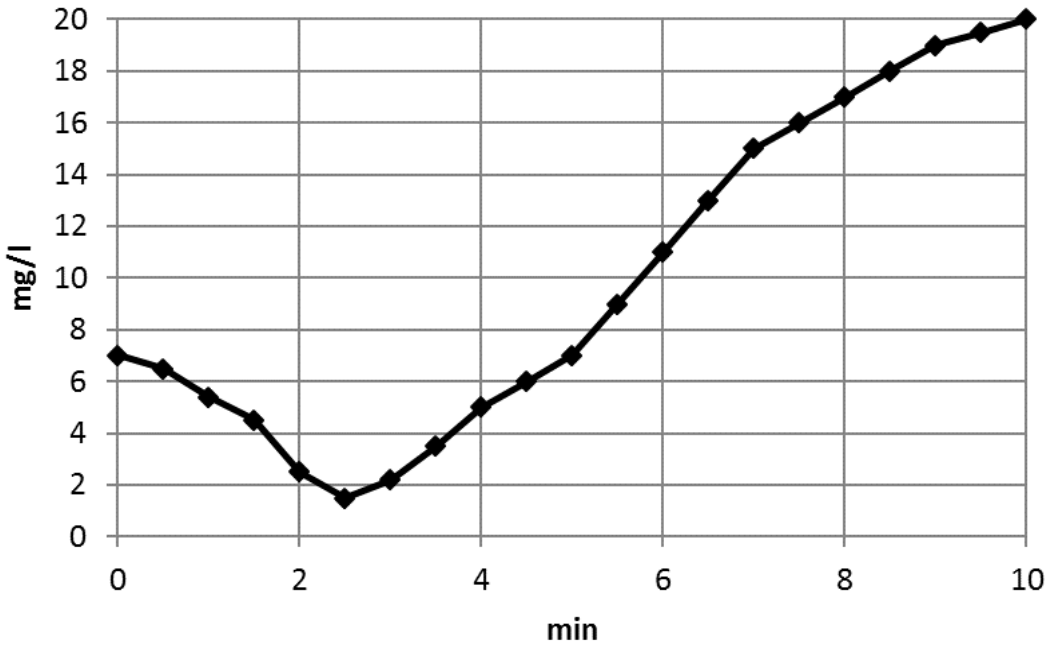
on-line měření 20.9.2014



# Měření NO

Optická luminiscenční kyslíková sonda



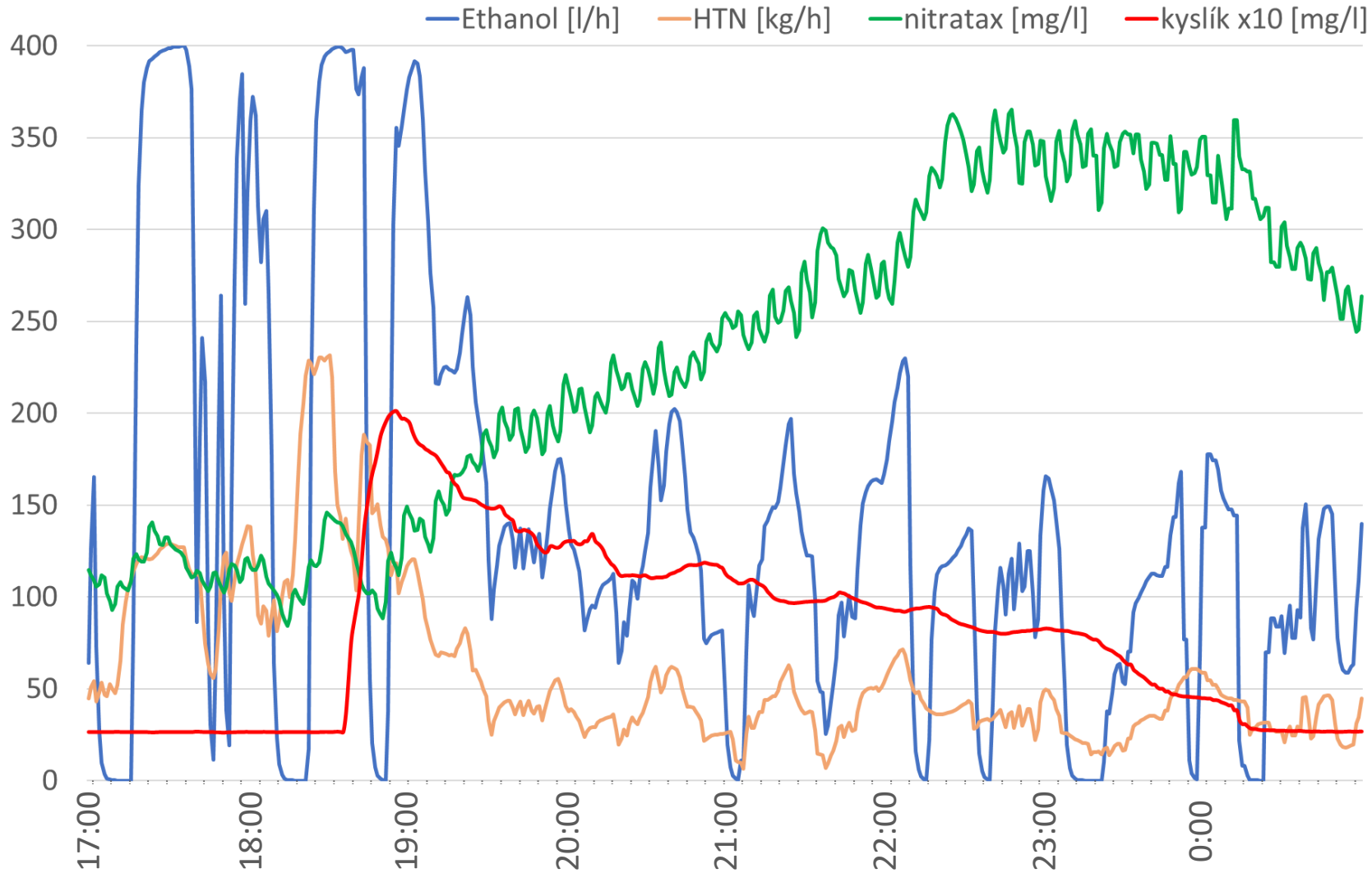

$NO + ½\ O_2 \rightarrow NO_2$

$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$

Královéhradecká provozní

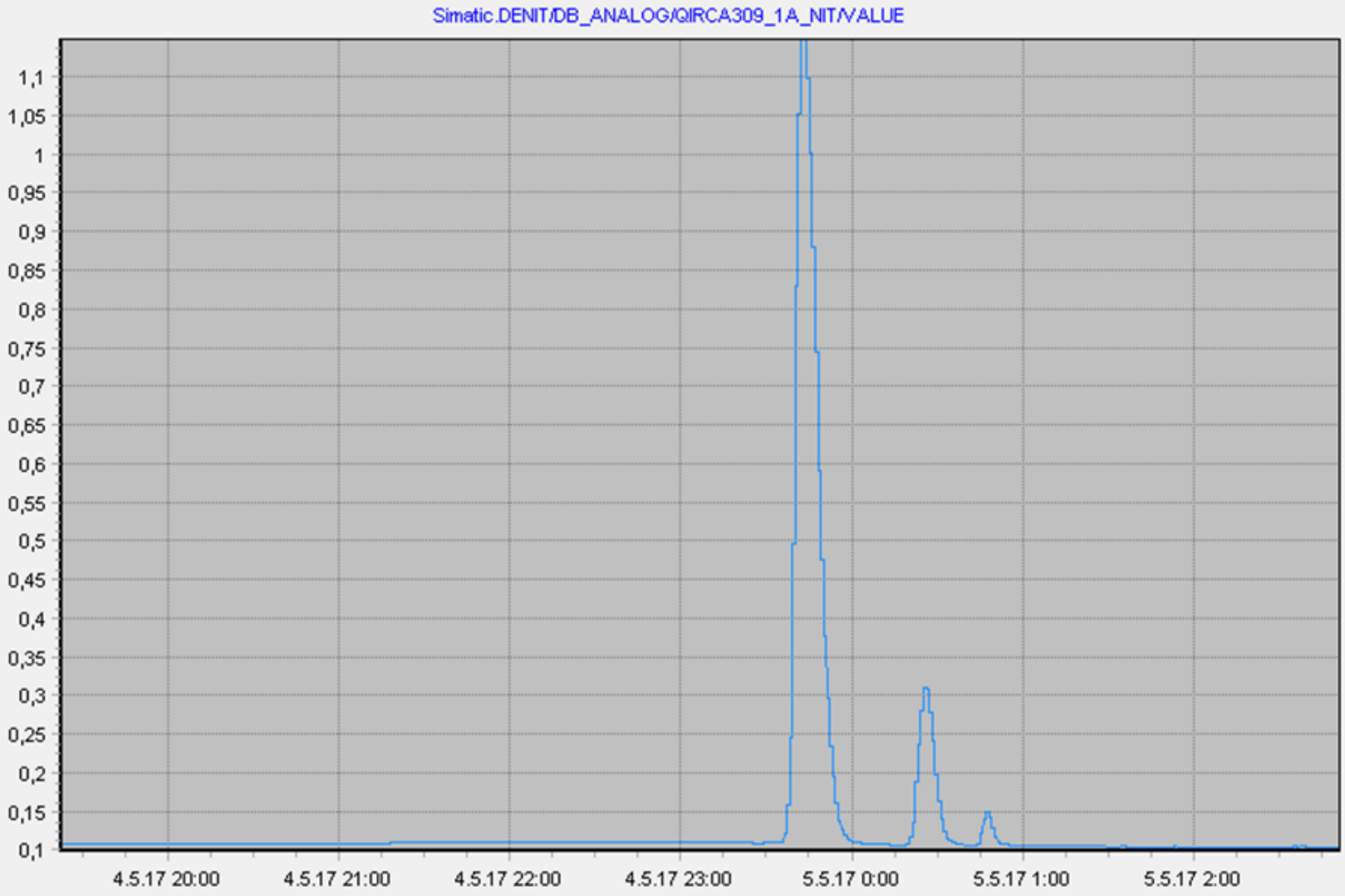
# Inhibice

on-line měření 20.9.2014



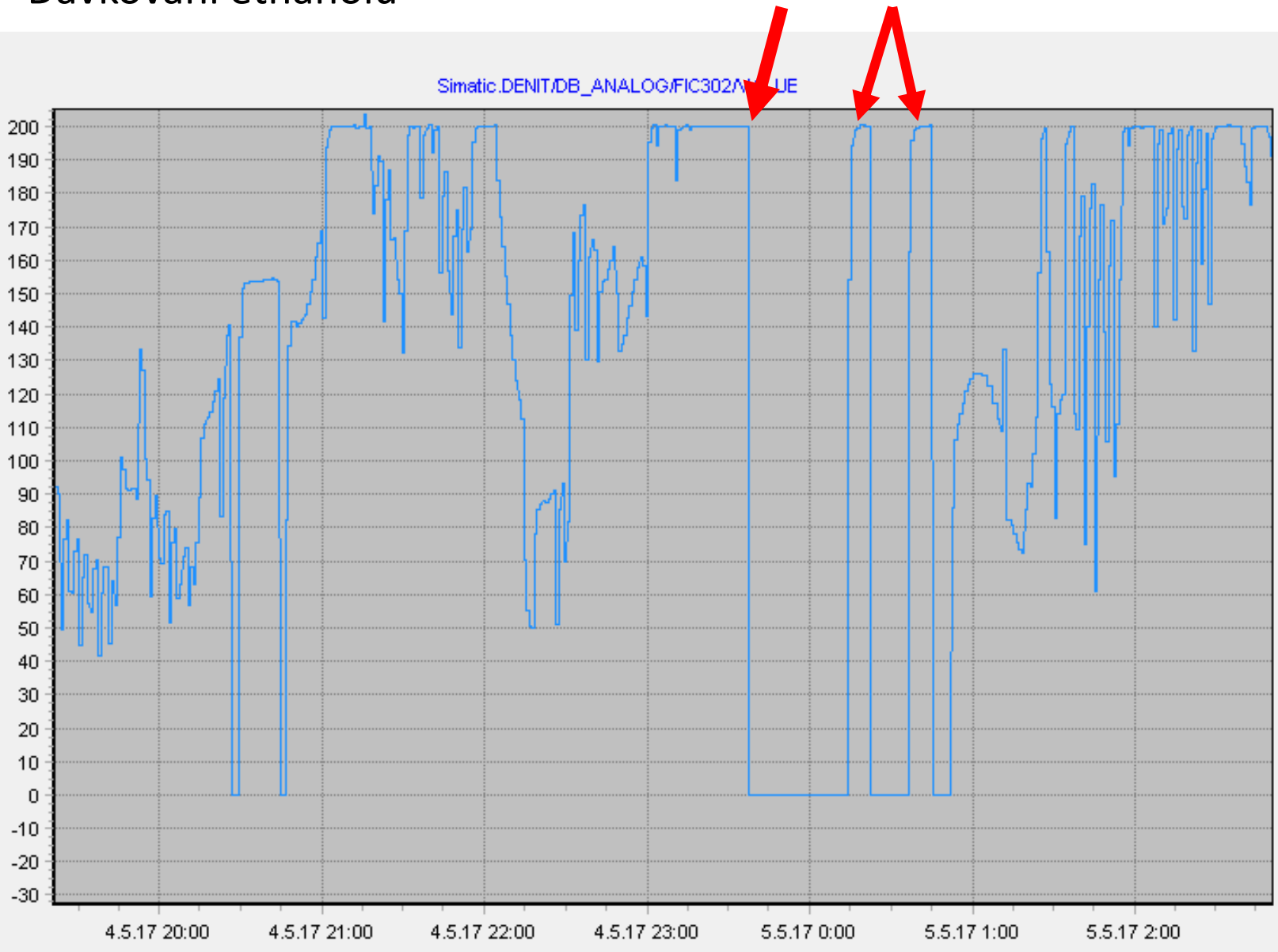
# Měření NO

## Optická luminiscenční kyslíková sonda



# Měření NO

## Dávkování ethanolu



# Závěr

- ČOV dokáže odstranit dusičnany a upravit pH
- Synthesia plní povolení k nakládání s vodami
- provozní náklady na surovin

Laboratorní model 1 : 100 000

- Zlepšení sedimentačních vlastností kalu
- Zjištění příčiny kumulace oxidu dusnatého

Královéhradecká provozní

# Děkuji za pozornost

Královéhradecká provozní