

Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy

Helena Burešová¹, Zdeněk Formánek¹, Ondřej Pařízek²

Vladimír Kočí²

¹ **GIS-GEOINDUSTRY, s. r. o., Tleskačova 1329/16, 323 00 Plzeň**

e-mail: buresova@geoindustry.cz

² **Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6**

Souhrn

V příspěvku jsou shrnuty výsledky tříletého projektu TAČR s názvem "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy", který probíhal v letech 2013–2015. Cílem projektu byl vývoj metod dekontaminace vody znečištěné kyanidy pomocí oxidace H_2O_2 a UV. V projektu byly navrženy metody, provedena jejich optimalizace v laboratorních podmínkách a ověření laboratorních výsledků v poloprovozu na lokalitě kontaminované kyanidy. Dalším cílem bylo hodnocení environmentálních dopadů jednotlivých sanačních metod pomocí metody Posuzování životního cyklu (Life cycle assessment – LCA). Ze získaných výsledků byl vytvořen komplexní nástroj pro management lokalit kontaminovaných kyanidy a navržen nový přístup k hodnocení sanací. V závěru projektu bylo na základě poloprovozních poznatků zkonstruováno oxidační zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy.

Klíčová slova: kyanidy, chemická oxidace, LCA, sanace kontaminovaných lokalit

1 Úvod

V předchozích fázích projektu TAČR (č. TA03021286) s názvem "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy" byly optimalizovány parametry oxidace kyanidů pomocí H_2O_2 a UV v odpadních vodách. Nejprve byly provedeny ověřovací testy v laboratorních podmínkách, v další části práce pak bylo testováno zařízení v poloprovozním měřítku. K poloprovoznímu testování zařízení byla vybrána lokalita průmyslového areálu v ČR, na níž se nachází podzemní voda silně kontaminovaná kyanidy. Další částí projektu bylo vytvoření řídicího systému, který umožňuje dálkové sledování některých parametrů a automatické nastavování technologie. Dalším cílem projektu bylo hodnocení environmentálních přínosů a dopadů daných technologií pomocí metody LCA (Life cycle assessment). Získané poznatky z testování technologie a dalších bloků projektu byly použity při tvorbě finálního zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy.

2 Princip technologie

2.1 Pokročilé oxidační procesy

Existují různé metody čištění odpadních vod znečištěných kyanidy. K úplnému rozložení kyanidů je nutné provést oxidaci. Oxidace kyanidů může být prováděna za použití biologických, katalytických, elektrolytických, chemických a fotolytických metod. V oblasti čištění odpadních vod je kladen velký důraz na takové technologie, které jsou provozně a finančně nenáročné a zároveň mají dobrou účinnost. Tyto požadavky mohou splňovat tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP – Advanced oxidation processes), které zahrnují kombinaci chemického oxidantu a ultrafialového záření za účelem vytvoření hydroxylového radikálu ($\cdot OH$). Hydroxylové radikály reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace, přičemž následuje sled oxidačních a degradačních reakcí. Technologie AOP jsou vhodné na odstranění organických i anorganických polutantů z odpadních vod.

2.2 Oxidace pomocí H_2O_2

Peroxid vodíku (H_2O_2) je silnější oxidant než kyslík, ale slabší než ozón. Kyanidy jsou hydroxylovými radikály oxidovány podle (Rovnice 1. Dále pak mohou probíhat reakce podle (Rovnice 2, (Rovnice 3 a (Rovnice 4 v závislosti na tom, kolik radikálů je dodáno. [1, 2] Peroxid vodíku je pro oxidaci často používán, protože je relativně levný, rozpustný ve vodě, jednoduše se s ním manipuluje a snadno se skladuje.



2.3 Oxidace pomocí UV

Fotolýza UV zářením může zefektivnit oxidačně-redukční reakce poskytnutím energie z elektromagnetického záření jako katalyzátoru procesů přesunu elektronů. Elektromagnetické záření je absorbováno a elektrony absorbující látky jsou pak převedeny ze základního stavu do stavu excitovaného. Elektrony se stávají reaktivnějšími a účastní se redoxních reakcí. Mnoho redoxních reakcí může být katalyzováno expozicí umělým zdrojům záření. Fotolytické reakce mohou být prováděny přímo, kdy absorbující látka je ta látka, kterou chceme rozložit nebo nepřímo, kdy absorbující látka má přenášet energii k látce, kterou chceme rozložit. Jedním z oxidačních činidel, které se v kombinaci s UV zářením používají, je peroxid vodíku. Kyanidy pak mohou být oxidovány jako následek fotolýzy H_2O_2 , kterou jsou také tvořeny hydroxylové radikály [2]:



2.4 Aplikace oxidačních metod v sanacích kontaminovaných lokalit

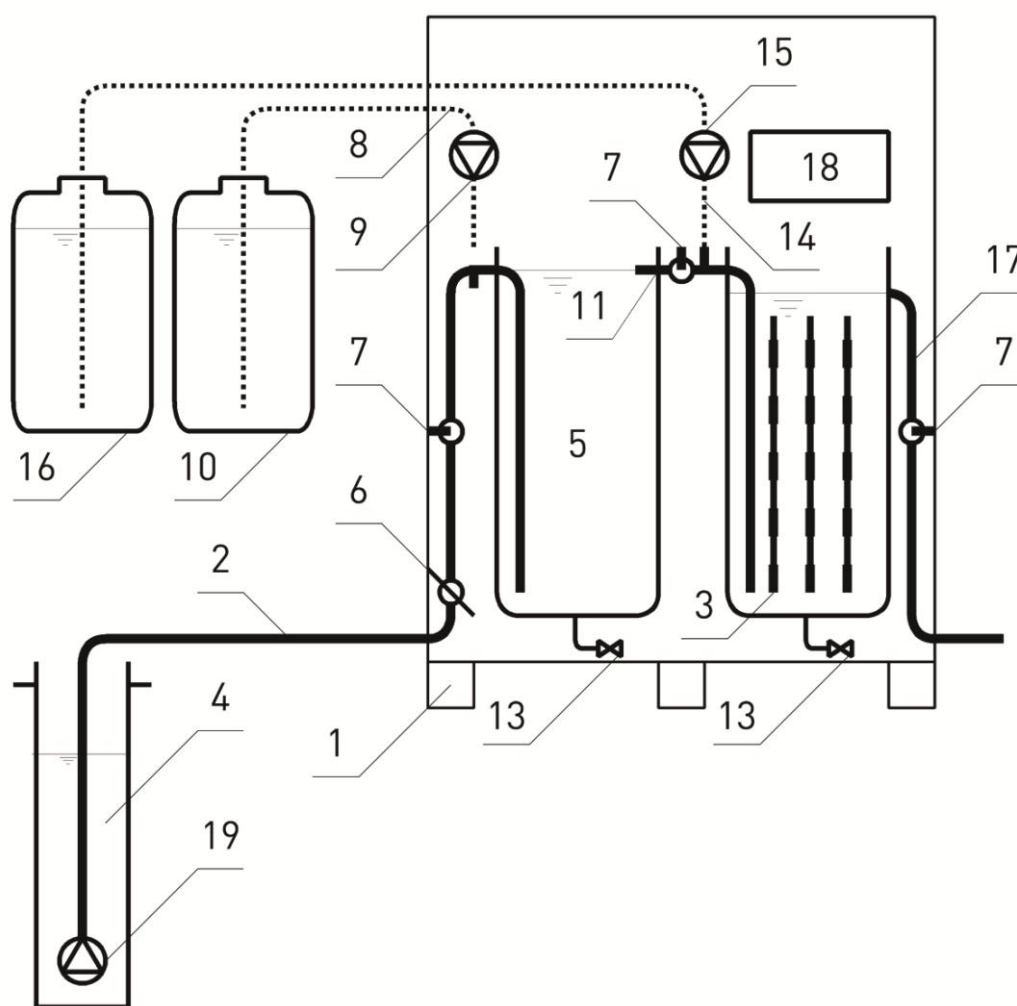
Oxidační metody lze v sanacích kontaminovaných lokalit využít jako úpravu vod vyčerpaných při sanačním čerpání nebo při provozování hydraulických ochranných systémů. Technické uspořádání sanačního čerpání můžeme rozdělit na čerpací systém zajišťující odtahování kontaminované vody a na čisticí zařízení instalované na povrchu a sloužící k čištění odčerpané podzemní vody. Jakmile je kontaminovaná voda odčerpána prostřednictvím sanačních vrtů na povrch, dochází k jejímu čištění, které je v zásadě prováděno stejnými postupy, které jsou používány pro čištění jakékoli jiné znečištěné vody.

3 Laboratorní a poloprovozní zkoušky

Na základě poznatků z literární rešerše, ve které byly definovány a charakterizovány jednotlivé technologie oxidace kyanidů, a z dosavadních zkušeností členů řešitelského týmu bylo navrženo zařízení pro testování v laboratorních podmínkách. Na zkušenosti získané při laboratorních experimentech pak bylo navázáno v poloprovozním testování. V poloprovozních zkouškách byly navržené metody ověřeny na konkrétní lokalitě a optimalizovány parametry provozu. Při zkouškách byl do čerpané podzemní vody kontaminované kyanidy přidáván H_2O_2 (35 % w/w). Voda pak procházela potrubím do dvou reaktorů s UV lampami a poté do reakční nádrže. V experimentech na oxidačním zařízení bylo zjištěno, že nejvyšší účinnosti rozkladu kyanidů bylo dosaženo při zvýšení pH vody na vstupu do zařízení na hodnotu 9,5. Výsledkem experimentální části byl kompletní návrh zařízení a ověření jeho funkce v poloprovozních podmínkách. Podrobné výsledky z této části projektu byly shrnuty v příspěvku v odborném periodiku. [3]

4 Řídicí systém

Dalším blokem projektu bylo "Automatické řízení chemické oxidace pro účely sanací lokalit kontaminovaných kyanidy". Cílem bloku bylo vytvoření systému měření některých vstupních a výstupních parametrů upravované vody, telemetrického sledování činnosti zařízení a nastavování jeho funkčních parametrů. Výsledkem bloku byl software pro kontrolu technologie na lokalitě a její automatické řízení. V rámci projektu byla navržena a ověřena celková funkčnost software zařízení na oxidaci kyanidů. Měřicí a vizualizační systém sestával z měřících sond pH a oxidačně-redukčního potenciálu na vstupu, měřících sond pH a oxidačně-redukčního potenciálu na výstupu, bezpotenciálového kontaktu připojeného na impulsní vodoměr kontaminované vody, kontaktu dávkovače peroxidu vodíku, bezpotenciálového kontaktu řídících jednotek jednotlivých lamp UV a vlastní procesní a zobrazovací jednotky – datového koncentrátoru. Návrh, tvorba a nastavování systému bylo shrnuto v příspěvku ve sborníku [4]. Řídicí systém byl po testování v poloprovozních podmínkách zabudován do finálního zařízení.



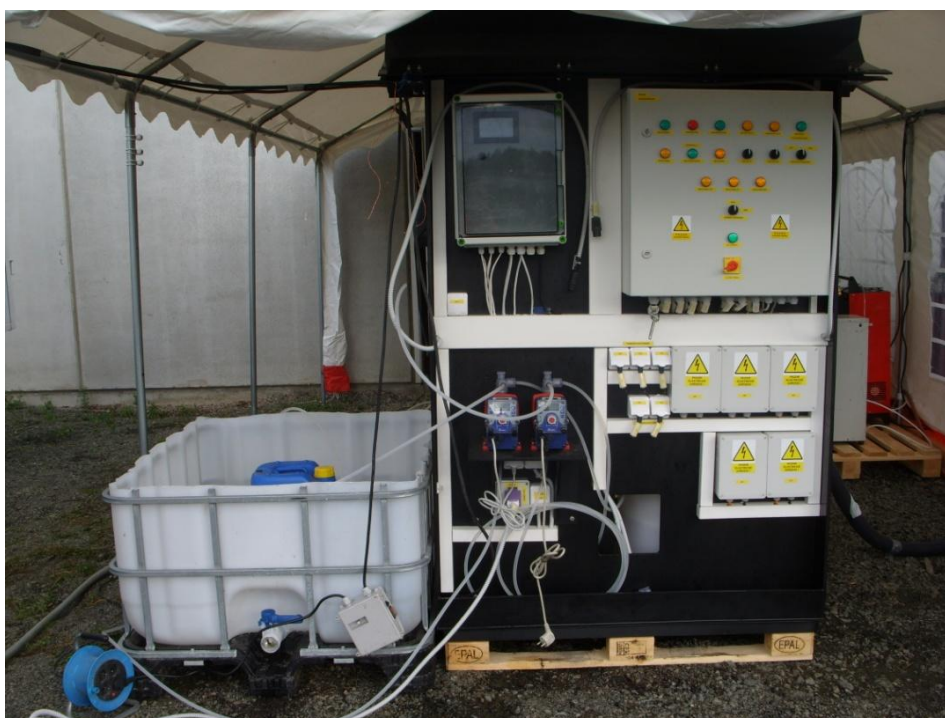
Obrázek 1: Provozní schéma finálního oxidačního zařízení. 1 – zařízení pro dekontaminaci znečištěné vody, 2 – přívodní potrubí, 3 – zdroj UV záření, 4 – zdroj znečištěné vody, 5 – první nádoba, 6 – průtokoměr, 7 – senzor kvality, vody, 8 – vedení chemikálie pro změnu pH, 9 – dávkovací čerpadlo, 10 – zdroj chemikálie pro změnu pH, 11 – spojovací potrubí mezi nádobami, 12 – druhá nádoba, 13 – vypouštěcí ventil, 14 – vedení peroxidu, 15 – dávkovací čerpadlo peroxidu, 16 – zdroj peroxidu, 17 – vypouštěcí potrubí pro odvádění vody, 18 – řídicí jednotka, 19 – čerpadlo zdroje znečištěné vody, 20 – datové úložiště, 21 – modem, 22 – displej, 23 – rozhraní pro obsluhu.

5 Hodnocení environmentálních dopadů jednotlivých sanačních metod pomocí LCA

Cílem dalšího navazujícího bloku projektu bylo hodnocení environmentálních přínosů či eventuální zátěže různých variant oxidace odpadní vody pomocí metody posuzování životního cyklu (LCA – Life Cycle Assessment). Ve studii byly porovnány environmentální dopady provádění různých metod oxidace vody kontaminované kyanidy. Jednotlivé varianty vycházely z poloprovozních zkoušek oxidačního zařízení. Detaily studie a hlavní výsledky byly shrnuty v odborném časopise [5].

6 Konstrukce oxidačního zařízení

Poznatky získané ve všech předchozích fázích projektu byly propojeny a využity při tvorbě finálního oxidačního zařízení. Výsledek byl registrován na Úřadě průmyslového vlastnictví jako užitný vzor s názvem "Zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy" [6]. Provozní schéma zařízení a jeho jednotlivé části jsou uvedeny na obr. 1. Provoz zařízení v reálných podmínkách je vidět na obr. 2. Finální zařízení je kompaktní a snadno přepravitelné přímo na místo použití. Zařízení je snadno kombinovatelné s dalšími čistícími technologiemi, např. ozonizací (viz obr. 3). Technologie je variabilní i z hlediska použitých činidel, kdy lze pomocí zařízení dávkovat i jiné látky než H_2O_2 . Nedílnou součástí finálního nástroje je monitorovací a řídicí systém, který umožňuje dálkové sledování a řízení provozu a kontinuální měření některých fyzikálně-chemických parametrů.



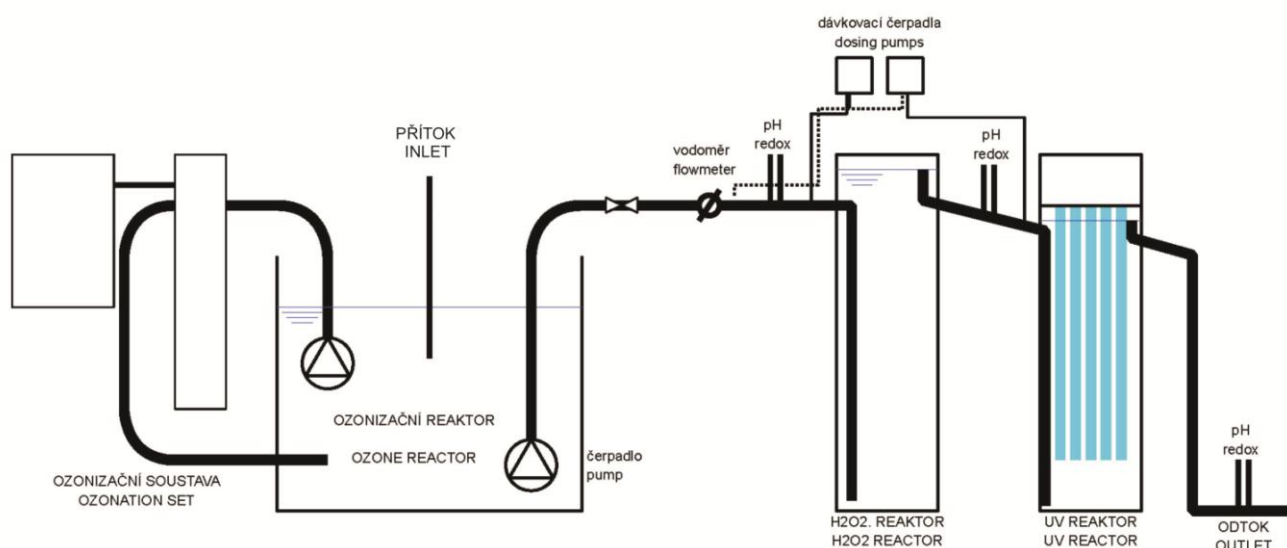
Obrázek 2: Zařízení ve zkušebním provozu

7 Závěr

V příspěvku byly představeny výsledky projektu "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy". Finálním výstupem projektu je zařízení k provádění tzv. pokročilých oxidačních procesů. Zařízení využívá kombinaci oxidace pomocí H_2O_2 a UV záření. Technologie může být využita jak pro rozklad kyanidů v odpadních vodách, tak pro rozklad dalších typů znečišťujících látek, které podléhají oxidaci.

Poděkování

Práce vznikla s finanční podporou programu Alfa Technické agentury České republiky, v rámci projektu TA03021286 – Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy.



Obrázek 3: Kombinování technologie s dalšími oxidačními metodami, například s ozonizací.

Seznam použité literatury

- [1] Monteagudo, J.M., Rodríguez, I., Villasen, J., 2004: Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. J Chem Technol Biotechnol 79, 117–125
- [2] Young, C.A., Jordan, T.S., 1995: Cyanide remediation: current and past technologies. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, May 23-24, 1995, Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA, 104–129
- [3] Burešová, H., Pařízek, O., Formánek, Z., Hladík, P., Kočí, V., 2015: Sanace lokalit kontaminovaných kyanidy. Vodní hospodářství 2, 7-10. ISSN 1211-0760
- [4] Burešová, H., Křivánek, Z., Musil, M., Formánek, Z., Kočí, V., 2015: Automatické řízení chemické oxidace pro účel sanací lokalit kontaminovaných kyanidy. Příspěvek ve sborníku konference Odpadové fórum, 18.–20.3. 2015, Hotel Centro, Hustopeče. ISBN 978-80-85990-26-3
- [5] Burešová, H., Kočí, V., Pařízek, O., 2016: Posouzení životního cyklu technologických variant rozkladu kyanidů ve vodách. Vodní hospodářství 2. ISSN 1211-0760.
- [6] GIS-GEOINDUSTRY, s.r.o., 2016: Zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy, užitný vzor, č. zápisu 29096.