Závažné havárie v galvanizovnách

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Technicky a provozně předvídatelné havarijní situace v provozovnách povrchových úprav jsou poměrně dobře vyhodnotitelné a příprava na protihavarijní zásah, respektive prevence není složitá. Praxe provozu galvanizoven za poslední desetiletí umožnila získat dostatečné zkušenosti a poznatky, jak takovým situacím úspěšně čelit a jak objekty tohoto typu zabezpečit po stránce stavební, dispoziční apod. Poměrně bohaté zkušenosti s širším ekologickým dopadem provozu galvanizoven byly také získány v suvislosti s asanačním programem zaměřeným na odstraňování důsledků tzv. ekologických zátěží.

Tímto však nejsou zcela vyčerpání možná rizika poškození objektů galvanizoven. Jedním z nich je i případné nebezpečí vzniku požáru. Jeho příčiny mohou být následující:

- vada na elektrické instalaci,
- vznícení hořlavých kapalin,
- úmyslné zapálení objektu
- účinek blesku.

Doposud bylo málo praktických zkušeností se zvládáním takových situací. Přitom podle §5, písmeno d, vyhlášky č. 450/2005 Sb. má být součástí vodohospodářských havarijních plánů též i zvládnutí hasebního zásahu v případě požáru.

Je proto užitečné takovéto ojedinělé případy vyhodnocovat s cílem získat podklady pro praxi protihavarijního plánování. V dalším bude probrán případ většího požáru, ke kterému došlo v jednom závodě v r. 2012.

Objekt postižený požárem byl jednopodlažní s dvěma přilehlými loděmi, rozpětí 18 m a délce 108 m. K nim přiléhaly objekty – loď o stejném rozpětí a délce 60 m, kde se mimo jiné nacházela neutralizační stanice. V dalších odloučených objektech byl dále sklad chemikálií a sklad neutralizačních kalů. Požárem zasažená linka se skládala ze tří paralelních větví tvořených řadou van, z nichž jedna zahrnovala přípravné operace pro zbývající pokovovací technologie.

Přehled jednotlivých částí linek je uveden v následující tabulce:

Lázeň	Složení lázní
moření	Konc. HCl -120-250 g/l
elektrolytické anodické a katodické odmaštění	Teplota- 30-50° C Konc.-90-200 g/l
dekapování	Konc. HCl- 30- 120 g/l
pasivace povrchu	
oplachové lázně (25,6 m^3)	
lázně alkalického chemického odmašťování (6,0 m^3)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100g/l
G1 – automatizovaná část linky, především určená pro závěsové pokovení hliníku niklem a cínem ev. stříbrem nebo mědí a cínem ev. stříbrem.	
odmaštění chemické(0,720 m^3)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100g/l
moření alkalické(0,720 m^3)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100 g/l
Moření kyselé (0, 740 m^3 + 0,670 m^3)	1) Koncentrace- bifluorid amonný -120g/l, HNO_3 4-8 ml/l 2) 150 g/l přípravku, 340 ml/l H_3PO_4, 215 ml/l HNO_3 Teplota- 20-30° C
zinkátování alkalické (0,750m^3)	Koncentrace- 200-300 ml/l přípravku Teplota – 18-25°C
alkalické kyanidové zinkátování (0, 750 m^3)	
Oplachové vany (11,900 m^3)	

mědění alkalické bezkyanidové (0,750 m^3)	Koncentrace: Cu-7,5-18 g/l P komplex -35-40 g/l pH – 9-9,8 Teplota-50-70 °C
sulfamátový nikl (1,200m^3)	Koncentrace: Ni-85-110g/l Cl- 0,6-8 g/l H_3BO_3-30-60 g/l pH-3,5 -4,5 Teplota – 50-55 °C
kyselé cínování (1,100 m^3)	Koncentrace: Sn-14-25 g/l Kyselina metansulfonová – 150-250 g/l Teplota – 15-25 °C
kyanidové stříbření s předstříbřením (2,200 m^3)	Koncentrace Ag -1,5-35 g/l KCN – 90-160 g/l
G2 – ruční část linky, určená pro závěsové i bubnové pokovení barevných kovů a železa	
kyselé niklování (1,100 m^3)	Koncentrace: Ni – 65-80 g/l Cl-15-25 g/l H_3BO_3 – 35-45 g/l pH -4,2-5,2 teplota – 45-65 °C
Cínování (2x 1,100 m^3)	Koncentrace: Sn-12-30 g/l H_2SO_4 – 120-200 g/l Teplota – 10-25 °C
alkalické kyanidové mědění (1,300 m^3)	Koncentrace: Cu – 45-55 g/l CN – 20-35 g/l Teplota – 40-65 °C
stříbření s předstříbřením (2 x 1,100 m^3)	Koncentrace Ag -1,5-35 g/l KCN – 90-160 g/l
Oplachové vany (11,900 m^3)	
dekapování kyselé (2 x0, 700 +0, 700 m^3)	Konc. HCl- 30- 120 g/l
dekapování kyanidové (2 x0, 700 +0, 700 m3	NaCN, KCN- 15g/l
aktivace Cu (2 x0, 700 m^3)	HNO_3-30ml/l
pasivace Cu(2x0,700 m^3)	
G0 – je předúpravová část pro G1 a G2	
Chemické odmaštění (4 x 1,100 m^3 +0, 600 m^3)	Teplota-60-90 °C Konc: 50-130g/l
elektroodmaštění (2 x 1,100 m^3)	Teplota- 30-50 Konc.-90-200 g/l
stahování závěsů (0,800 m^3)	HNO_3^-
moření Al (0,600 m^3)	150g/l přípravku ,340ml/l H_3PO_4, 215 ml/l HNO_3 Teplota- 20-30 °C
moření Fe a Cu (2 x 1,500 m^3	Konc. HCl -120-250 g/l
Oplachové vany (10, 000 m^3)	

Podlahu v suterénním objektu tvoří vana se záchytnými jímkami. Neutralizační stanice slouží pro segregované zpracování jednotlivých druhů odpadních vod odstavným způsobem. Zahrnuje následující části:

- přečerpací stanice odpadních vod
- nádrže na detoxikaci chromových vod (3x12 m^3)
- nádrže na detoxikaci kyanidových vod (3x12 m^3)
- neutralizace odpadních alkalicko-kyselých vod 3 à 24 m^3
- deemulgační stanice
- usazovací nádrže s dávkováním polykoagulantů
- vakový filtr
- dočištění odpadních vod (pískový filtr, filtr s aktivním uhlím, 2 kolony se selektivním katexem)

Rozsah poškození linky a provedené asanace

Při požáru došlo k destrukci celkem 14 van a do suterénu se záchytnou jímkou uniklo následující množství chemikálií:

1100 l Pragolod 66 -150 g/l *
2300 l HCI – 150 g/l
600 l NaOH – 30%ní
600 l 15g/l KCN
1300 l 75g/l CuCN, 125g/l KCN
1100 l 360g/l NiSO4, 65g/l NiCl2, 40g H3BO3
1300 l 100g/l Aktivace CU S-40, 80ml/l H2SO4 č.
600 l Alumseal 650 30%ní roztok
600 l 15g/l KCN
500 l 150g/l KCN, 25 g/l Ag
500 l 70g/l KCN, 30g/l Ag
300 l 150g/l KCN
25 l Pragogal Ni 1051
10 l Pragogal Ni 163
10 l Pragogal Ni 164

Kromě destrukce plastových van shořely i plastové vzduchotechnické rozvody, odpadové potrubí a plastové koncovky potrubního rozvodu užitkové vody (spojeno s krátkodobým únikem užitkové vody).

Hasební zásah byl prováděn pěnou a vodou, bylo odhadnuto, že celkem vzniklo cca 100 m^3 směsných kontaminovaných vod, které odtekly do suterénu galvanizovny, kde v úrovni podlahy jsou záchytné jímky s tím, že kyanidová jímka (obsah 5 m^3) má zvýšený okraj (o 0,3m) oproti chromové jímce (obsah 4 m^3). Při zatopení suterénu nemělo dojít k přetoku akumulovaných vod do jímky kyanidových vod, kde byly uskladněny koncentráty. Takto akumulované vody v jímce a na podlaze suterénu byly postupně přečerpávány na neutralizační stanici.

Sanace poškozeného prostoru zahrnovala následující operace:

- demontáž poškozeného podlahového roštu a poškozené technologie (potrubí, zbytky galvanizačních van)
- demontáž poškozené vzduchotechniky
- odstraňování kontaminovaných odpadů ze suterénu a jejich odvoz
- demontáž poškozených podhledů
- dekontaminace a čištění kabelové lávky
- čištění objektu
- třídění a shromažďování odpadu
- demontáž poškozených rozvodů
- odvoz odpadu
- čištění stropu
- třídění a shromažďování odpadu z přízemí a suterénu
- čištění stěn a izolací
- demontáž izolace z poškozeného potrubí
- dočišťování konstrukcí pomocí WAP
- omývání stropní konstrukce nad podhledem
- dokončení čištění podhledu a stěn
- dekontaminace použité techniky a vybavení

Během těchto prací bylo odstraněno a odvezeno celkem 11,9 t odpadů a 2,005 t oplachových vod z čištění bylo zneškodněno na neutralizační stanici provozovatele.

Vyhodnocení likvidace následku havárie

Dominujícím důsledkem požární destrukce části galvanické linky a následného hasebního zásahu spočíval v tvorbě směsi vody po hašení, hasící pěny, uniklého obsahu poškozených předupravovacích a

pokovovacích lázní, včetně van s oplachovými vodami. Souběžně došlo též i k menšímu úniku užitkové vody z poškozené části rozvodného potrubí.

Tím vznikla kvalitativně odlišná směs odpadních vod od běžné produkce oplachových vod odváděných segregovaně do sběrných jímek s následujícím přečerpáním do příslušné sekce detoxikační části neutralizační stanice.

Základní rozdíly jsou následující:

- Oproti nízkým koncentracím znečištění oplachových vod byl směsný odpad zatížen uniklým obsahem funkčních lázní, tudíž zde byly výrazně vysoké koncentrace, a to i přes vysoký podíl použité vody pro hašení.

- Použitá hasební pěna zvýšila obsah organických látek.

- Prakticky došlo ke „zrušení“ segregace odpadních vod na kyselé a kyanidové. Pozoruhodnou skutečností je relativně nízký obsah HCN v pracovním ovzduší. Potenciální možnost daleko vyššího vývinu tohoto toxického plynu byla v existenci akumulační jímky kyanidového koncentrátu, jehož obsah však nebyl hasebním zásahem ohrožen.

Vzniklá směs kyselých a alkalických – kyanidových vod s hasebními médii natekla do suterénu s malým efektem pokud jde o vyrovnání koncentrací znečišťujících látek. Egalizace těchto vod nastala až po načerpání těchto vod do reaktorů, kde po úpravě pH, dávkování chlornanu sodného, byl aplikován navíc manganistan draselný.

Spotřeby chemikálií jsou udány pouze sumárně za celou dobu havárie. Výsledek je uveden níže:

Hydroxid sodný	2000 kg
Chlornan sodný	8000 kg
Manganistan draselný	1200 kg
Kyselina chlorovodíková	2300 kg
Kyselina sírová	800 kg
Vápenný hydrát	3500 kg
Disiřičitan sodný	500 kg
Dithioničitan sodný	150 kg

Při zneškodnění detoxikovaných a alkalicko-kyselých odpadních vod došlo k průniku kyanidů, vyžadující ruční doúpravu dávkováním manganistanu draselného. Toto činidlo je způsobilé účinné oxidace kyanidů v širším rozmezí pH než chlornan sodný.

Pro doplnění uvedených údajů je dále provedeno orientační chemicko-technologické vyhodnocení průběhu zneškodňování následků havárie. Vychází se zde prioritně z bilančních údajů uniklých lázní a z odhadu velikosti kapalných odpadů při hasebním zásahu. Výsledek pro rozhodující ukazatele je uveden v následujícím:

CuCN	97,5 kg
z toho Cu	69,3 kg
CN	28,2 kg
KCN	227,0 kg
z toho CN	90,6 kg
Ag	27,5 kg
NiSO4	396,0 kg
NiCl2	71,5 kg
NaOH	180,0 kg
HCl	540,0 kg
H3BO3	88,0 kg

Při rozlivu těchto vod na podlaze suterénu galvanizovny nedošlo k jejich homogenizaci (potvrzují to vstupní hodnoty pH z monitoringu). Nicméně ze vstupní bilance lze vyčíslit průměrnou vstupní koncentraci hlavních složek v následujících hodnotách:

CN	1188 mg/l
Cu	693 mg/l
Ag	275 mg/l
Ni	180 mg/l
NaOH	180 mg/l
HCl	540 mg/l
H3BO3	88 mg/l

V uvedené bilanci chybí údaj o obsahu Fe (z mořících a dalších kyselých lázní), protože jeho koncentrace nebyla udána. Odborným odhadem lze jeho koncentraci určit přibližně ve stejné úrovni jako byl obsah Ni (kolem 200 mg/l). Z uvedených údajů lze odvodit, že podstatnou část vod z hasebního zásahu lze charakterizovat jako kyanidový koncentrát s vyššími obsahy kovů a s převládající kyselou reakcí.

Z hlediska účinnosti detoxikace v daném případě byla základní otázkou tvorba obtížně zlikvidovatelných kyanidových komplexů s Ni a Fe. Za běžného provozu oplachové alkalicko-kyanidové vody obsahují volné kyanidy (KCN) a komplexně vázané kyanidy ($Cu(CN)_3^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$) v daleko nižších koncentracích určených pouze výnosem z příslušných lázní do těchto vod. Podíl CN-, který mohl takto přejít na formu dalších komplexů s Fe, Ni je obtížně exaktně stanovitelný s ohledem na složité podmínky homogenizace během rozlivu směsných odpadních vod. Na druhé straně zde působil vysoký obsah volných kyanidů ve prospěch jejich komplexace na uvedené kovy.

Celkový závěr a jeho zobecnění

Mimořádný případ úniku velkého množství předúpravovacích a pokovovacích lázní v důsledku požáru a následného hasebního zásahu vedl k produkci směsných odpadních vod především s vysokým obsahem kyanidů a proměnlivou hodnotou pH.

Zneškodnění těchto vod probíhalo za podmínek nezaručujících zcela účinnou detoxikaci v prvním stupni neutralizační technologie a prokazatelně došlo k průniku kyanidů do dalších stupňů. Za daných podmínek zvládání havarijní situace lze předpokládat účinnou detoxikaci pouze kyanidů alkalických kovů a části méně stabilních komplexů s dvojmocnými kovy.

Použitá dodatečná detoxikace pomocí KMnO4 odpovídá obvyklým postupům v podobných případech a lze ji označit za správnou.

Požární destrukce velkého počtu van v zasažené části galvanické linky a s tím spojený jejich únik je varianta, se kterou není zatím nikde počítáno. V řadě galvanických provozů došlo v minulosti k výrazně menším havarijním únikům, i když s daleko horšími následky pro jakost vody v recipientech a proto varianta požáru by z hlediska možných následků měla být vždy předmětem komplexního rozboru. Dopad takové vážné havárie byl významně redukován existencí suterénu jako dostatečně fungujícího záchytného prostoru i poměrně velkou kapacitou neutralizační stanice. Toto byl základní faktor skutečnosti, že důsledky havarijní situace na okolí nebyly závažné.

Pro protihavarijní zabezpečení galvanizoven z hodnoceného případu vyplývají následující poznatky a doporučení:

a) Respektovat prioritu hasebního zásahu za podmínky souběžného provedení okamžitých opatření (např. manipulace s uzávěry rozvodů užitkové vody, s vypínači el. proudu apod.) a potřebu následných opatření k zachycení případných přetoků vod z hasebního zásahu, úniku odpadních vod, koncentrátů apod. z objektu do okolí.
b) Je nutno předpokládat znečištění prostoru požářiště zplodinami hoření, popř. vznik plynných škodlivin (HCN apod.) a asanačním pracím bude zpravidla předcházet nezbytný monitoring pracovního ovzduší.
c) Počítat se vznikem směsných odpadních vod (nad rámec zavedené segregace) vyžadující odlišný technologický režim zneškodnění oproti běžnému provozu včetně potřeby zvláštního materiálního zabezpečení.
d) Zajistit bezpečnou likvidaci výstupních produktů a počítat s pravděpodobným zhoršením jakosti kalů a dalších odpadů i se vznikem zcela nových druhů odpadů z asanace poškozené části objektu.
e) Doplňujícím monitoringem ověřit případnou kontaminaci zemin v okolí, popřípadě podzemních vod a dále ovlivnění jakosti říčních sedimentů apod.