Problematika zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů

Ing. Tomáš Fuka, CSc.,
Techneco Praha

Problematika využití kyanidových přípravků v průmyslové praxi, s nimiž až dosud nebyly po řadu let provozní problémy ve formě intoxikací, či havárií, byla opět široce medializována v loňském roce událostmi na Bečvě. Více se než toxicita kyanidů se však na události podílela technologická nekázeň, touha po snadném výdělku a následná totální neschopnost kompetentních úřadů a úředníků. Skoro by šlo říci, že kyanidy jsou zde v celé události nejméně škodlivým článkem celého řetězu událostí. Proto dále uvádím přehled ověřených postupů a zásad pro zpracování kyanidových odpadních vod a zásad nakládání s nimi.

Kyanidy a jejich sloučeniny jsou vždy označovány jako jeden z nejprudších jedů používaný v galvanovnách a strojírenských provozech, avšak zpracování odpadních vod je bez větších problémů na základě mnohaletých provozních zkušeností. Jedná se především o volný kyanid draselný nebo sodný, ale také o značně toxické komplexní kyanidy např. zinečnatý, kademnatý, měďný aj. Toxicita jednotlivých komplexních kyanidů závisí na stabilitě komplexu, kterou charakterizuje konstanta stability a její převrácená hodnota K_D - disociační konstanta komplexu. Příklady nejběžnějších komplexů jsou uvedeny v následující tabulce. Disociaci kovových komplexních kyanidů a také toxicitu silně ovlivňuje hodnota pH. S klesající hodnotou pH se zvyšuje množství uvolněného kyanidu. Likvidaci kyanidů lze provést buď oxidativní cestou - destrukce kyanidů, nebo je možno kyanidy převést na stabilní komplexní nerozpustné sloučeniny. Nejčastěji používané v praxi jsou oxidační postupy, kdy po odstranění kyanidů se provedl klasické koagulační dočištění společně s ostatními vodami s obsahem těžkých kovů z ostatních provozů.

Tabulka : Disociační konstanty komplexních sloučenin kyanidů

KOMPLEX	DISOCIAČNÍ KONSTANTA
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 .10^{-42}$
$[Ag(CN)_2]^{-}$	$1 .10^{-21}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 .10^{-36}$
$[Ni(CN)_4]^{3-}$	$1 .10^{-22}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$1 .10^{-22}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,3 .10^{-17}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,4 .10^{-17}$

Zapojení reaktoru kyanidových odpadních vod v technologickém schématu čistírny je obdobné jako zapojení reaktoru pro redukci chromu v odpadních vodách.Změna je pouze v dávkovaných činidlech, kdy na místo kyseliny je dávkování hydroxidu pro nastavení bezpečného pH – viz. dále a na místo redukčního činidla je dávkováno činidlo oxidační. Rovněž redox elektroda pro sledování změny oxidačně – redukčního potenciálu není platinová, ale je nutno použít elektrodu zlatou. Měří se potenciálový skok v v bodě ekvivalence a závěrečný proces koagulace je pak společný s alkalicko- kyselými vodami.

1) Oxidace plynným chlorem

   Tento postup je nejúčinnějším a nejhospodárnějším postupem pro velkoprovozy, ovšem je nutno uvážit, že chlor je silné oxidovadlo a silně toxický a leptající plyn. Dávkování se děje pomocí chlorátorů, jejichž provoz musí být řádně zabezpečen. Proto se z hlediska rizik užití volného chloru ve většině provozů přešlo na užití chlornanu sodného, u kterého jsou manipulační rizika v porovnání s chlorem minimální a jeho dávkování je rychlejší.

Chlorace kyanidů se provádí v alkalickém prostředí tj. pH > 10, jinak je nebezpečí vzniku chlorkyanu (CNCl), který je za nižších hodnot pH stálý, nehydrolyzuje, uniká ze zpracovávané vody a je značně toxický. Zvýšení hodnoty pH urychlí hydrolýzu chlorkyanu natolik, že nebezpečí jeho úniku nehrozí. Oxidace probíhá ve dvou stupních, v prvém stupni se převádí kyanidy na kyanatany (pH > 10) stupeň hydrolýzy meziproduktu (chlorkyanu) závisí dále na teplotě, přebytku chloru. Ve druhém stupni pak probíhá oxidace kyanatanů až na neškodné zplodiny CO_2 a N_2. Průběh této reakce je podmíněn snížením pH až na hodnotu cca 6,5. Tato reakce probíhá pomaleji než reakce v prvním stupni a k jejímu průběhu je zapotřebí dvou až tří hodin. Součtová rovnice obou reakcí je uvedena v závěru.

$$NaCN + 2\,NaOH + Cl_2 \xrightarrow{pH\ >10} NaCNO + 2\,NaCl + H_2O$$

$$2\,NaCNO + 3\,NaOCl + H_2O \xrightarrow{pH = 5 - 7} N_2 + 2CO_2 + 3NaCl + 2NaOH$$

$$t = 30 - 180\ min$$

$$2\,NaCN + 5\,NaOCl + H_2O \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 2NaOH + 5NaCl$$

V současné době se od oxidace do druhého stupně upustilo, vzhledem k nízké toxicitě kyanatanů, které v neutrálním či kyselém prostředí podléhají snadno hydrolýze. To platí i v přírodních podmínkách. Proto není účelné vynakládat prostředky na přebytky činidel a budování velkých reakčních jímek. Dále se sníží i produkce rozpuštěných látek ve vyčištěné vodě.

Během reakce se spotřebovává poměrně velké množství alkálií vlivem reakce :

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO\ ,$$

proto je nutno po úpravě pH 10 přidat ještě dávku např. NaOH, která odpovídá přídavku chloru. Skutečná spotřeba je cca o 10 až 15 % vyšší než odpovídá stechiometrii.

Chlor (také chlornan) oxiduje především volné kyanidy. Způsob zneškodňování kyanidů se řídí podle toho, zda jsou v odpadní vodě přítomny jako volné kyanidy nebo ve formě komplexů s těžkými kovy. Kyanidové komplexy zinku, kadmia a mědi se mohou zneškodňovat běžným způsobem jako volné kyanidy, ve stejných reakčních časech. Oxidace kyanidového komplexu niklu probíhá velmi pomalu. Komplexy železa se za podmínek na neutralizační stanici prakticky neoxidují.

Chlor je nutno vždy dávkovat ve formě chlorové vody, nelze dávkovat přímo pod hladinu vody, protože se nestačí dokonale pohltit a dále by v okolí místa dávkování došlo k silnému poklesu pH, což je z bezpečnostního hlediska nepřípustné. Průběh zneškodnění se sleduje pomocí stanovení přebytku chloru, kdy po 20 minutách po posledním nadávkování chloru (při stálém míchání) má být přebytek volného chloru 3 až 5 $mg.l^{-1}$. To je předpokladem toho, kyanidy byly zneškodněny. Poté se provede kontrola stanovením obsahu kyanidů, čímž se ověří úplnost zneškodnění.

2) Oxidace chlornanem sodným

Je nejběžnějším způsobem provedení zneškodňování odpadní vody s obsahem kyanidů, vzhledem k poměrně snadnému dávkování oxidačního činidla. Zatímco použití chloru je vhodné jen u velkých provozů, je možno chlornan použít i pro zneškodňování malých objemů vod. Zásady pro vedení procesu oxidace jsou stejné v případě použití chloru. Průběh reakcí do prvního a druhého stupně je následující:

$$NaCN + NaOCl \xrightarrow{pH \geq 10} NaCNO + NaCl$$

$$2\,NaCN + 5\,NaOCl + H_2O \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 2NaOH + 5NaCl$$

Oxidace se provádí opět pouze do prvního stupně, tj. na kyanatany. U likvidace komplexních kyanidů opět závisí na stabilitě komplexů např. komplexy niklu, které jsou velmi stabilní, se odstraní působením přebytku chloru až po několika hodinách. Komplexy Cu, Cd a Zn se oxidují během poměrně krátké doby. V případě oxidace komplexních kyanidů mědi a niklu je spotřeba oxidačních činidel vyšší, protože dochází i k oxidaci iontů kovů. Účinnost oxidace je stejná jako v případě použití chloru. Jestliže se na úplnou oxidaci l kg

CN^- až na CO_2 a N_2 spotřebuje 6,8 kg Cl_2, pak za přítomnosti mědi stoupne spotřeba až na 7,6 až 7,9 kg a za přítomnosti Ni až na 7,8 - 8,1 kg. Výhodou použití chlornanu je, že není nutno dávkovat přebytek alkalizačního činidla a postačuje úprava pH odpadní vody na hodnotu 9 až 10, neboť odpovídající neutralizační kapacita se vytváří rozkladem chlornanu .

Výhodou použití chlornanu oproti oxidaci chlorem je jednodušší způsob dávkování, větší bezpečnost (menší nebezpečí vzniku chlorkyanu) a možnost nárazového dávkování činidla. Jestliže se dávkuje plynný chlor pomocí chlorátoru, je třeba k nadávkování 1 kg chloru cca 200 l chlorové vody, zatímco v případě chlornanu pouze 7 až 8 l roztoku, který je možno nadávkovat během několika minut. Rovněž odpadá při použití chlornanu instalace a poměrně náročná údržba chlorátorů a hospodářství tlakových lahví a rozvodů.

3) Oxidace chlorovým vápnem

Chlorové vápno je v podstatě směsí chlornanu a chloridu vápenatého. Musí se skladovat za nepřístupu vlhkosti, jinak rychle klesá obsah aktivního chloru. Dávkuje se v práškovitém stavu. V současné době je již jeho používání omezeno a je spíše výjimkou, neboť má celou řadu nevýhod. Špatně se skladuje, poměrně rychle klesá obsah volného chloru a v přepočtu na účinnou složku je jeho cena vyšší než v případě chlornanu. Jinak průběh oxidace a dosažený stupeň oxidace je stejný jako u předešlých činidel.

4) Oxidace ozonem

Oxidace ozonem lze vést opět ve dvou stupních. V prvém stupni za vzniku kyanatanů

$$NaCN + O_3 \quad ® \quad NaCNO + O_2$$

a v druhém stupni probíhá oxidace až na dusík a hydrogenuhličitany. Opět z technologického hlediska má význam oxidace do prvního stupně. Oxidace kyanidů na kyanatany probíhá velmi rychle, vliv pH na rychlost reakce v rozmezí 7 až 12,5 je zanedbatelný. Oxidace probíhá i ve slabě kyselé oblasti pH, ale z bezpečnostních důvodů (únik HCN) se neprovádí. Katalytický účinek vykazují ionty Cu a Mn, které lze využít i při použití jiných oxidačních činidel. Při ozonizaci není nebezpečí vzniku jedovatých plynných meziproduktů a nedochází ani k nadměrnému zvýšení obsahu iontově rozpuštěných látek. Pokud se provádí oxidace do prvního stupně, neklesá ani hodnota pH a není proto nutné dodávkovávat alkalie.

5) Oxidace peroxidem vodíku

Průběh oxidace je popsán rovnicí

$$NaCN + H_2O_2 \quad ® \quad NaCNO + H_20$$

Reakce probíhá v širokém rozmezí pH 3 až 12, ale z bezpečnostních důvodů se udržuje pH 10, aby se zabránilo možnosti vzniku kyanovodíku. Doba oxidace činí 30 - 120 min. Pro urychlení reakce je možno využít katalytického účinku těžkých kovů, nejčastěji mědi. Zvýšením přebytku peroxidu vodíku se rovněž reakční doba zkracuje.
Hlavní výhodou použití peroxidu vodíku je nízký obsah iontově rozpuštěných látek v upravené vodě a malé množství produkovaných kalů. Během reakce se nevyvíjí toxické plyny. Nejčastěji je peroxidu používáno pro likvidaci koncentrátů.

Nevýhodou je, že kyslík z peroxidu je využíván pouze asi ze 45 %, zbytek se uvolní v plynné podobě.

6) Oxidace manganistanem draselným a ostatními prostředky

Reakce probíhá v neutrálním až mírně alkalickém prostředí

$$3NaCN + 2KMnO_4 + H_2O \quad ® \quad 2MnO_2 + 3NaCNO + 2KOH$$

při oxidaci je nutná přítomnost katalyzátoru (nejčastěji Cu^{2+}), ale i v tomto případě zůstávají ve vyčištěné vodě příliš vysoké zbytkové koncentrace kyanidů - řádově až v jednotkách $mg.l^{-1}$.

Manganistan draselný lze dávkovat do odpadních vod ve formě roztoku a to až do trvale růžového zbarvení, které přetrvává nejméně pět minut. Při reakci nevznikají toxické plyny. Poté je možno provést analytickou kontrolu zbytkového obsahu kyanidů. Oxidace probíhá z převážné části na kyanatany v některých případech se však objevují i stopy dusitanů. Přebytek činidla je možno buď odstranit běžnými redukovadly, nebo v případě malého předávkování využít rozklad manganistanu v sedimentační jímce.

Dále je možno použít pro oxidaci kyanidů kyselinu peroxosírovou (H_2SO_5), kdy dochází k oxidaci v alkalickém prostředí. Reakce probíhá velmi rychle, tak že je možno ji využívat i v průtočných systémech.

$$NaCN + H_2SO_5 + NaOH \rightarrow NaCNO + NaHSO_4 + H_2O$$

7) Elektrolytická oxidace

Lze provádět jednak přímou elektrolýzou, kde k destrukci kyanidů dochází pouze kyslíkem vyvíjejícím se na anodě, nebo elektrolýzou za přítomnosti chloridu sodného, kde je k destrukci využíván chlor vznikající na anodě.
Přímá elektrolytická oxidace je vhodná výhradně pro likvidaci koncentrátů Zn, Cd, Cu a Ag. Provádí se přímo ve funkční vaně vybavené dobrým odtahem. Do vyčerpané lázně se zavěsí železná katoda (ocelový plech) a litinová anoda. Katoda pracuje obvykle s proudovou hustotou cca 2 Adm^{-2} a anoda 5 Adm^{-2}. Během krátké doby se elektrolyt zahřeje asi na 60 °C a za těchto podmínek se na anodě oxiduje kyanid na kyanatan a ten se ihned dále hydrolyzuje. Elektrolýza je efektivní až do koncentrace CN^- cca 5 $g.l^{-1}$, pro nižší koncentrace je proces neekonomický. Další úprava se provádí např. chlornanem či chlorací. Zneškodňování za přítomnosti chloridů je v tomto případě výhodnější. Odpadní vody se před vstupem do elektrolyzéru ve směšovači smísí s koncentrovaným roztokem NaCl tak, aby směs obsahovala NaCl 10 až 15 $g.l^{-1}$. Elektrolyzér je tvořen labyrintem grafitových elektrod, kde se kyanidy oxidují až na CO_2 a N_2. Oxidace má analogický průběh, jako při použití chlornanu či plynného chloru.

8) Srážení ionty železa

Je to jeden z nejstarších způsobů likvidace kyanidů. Je založen na převodu volných kyanidů na nerozpustné komplexní kyanidy železa. Srážení probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni se do odpadní vody postupně dávkuje roztok síranu železnatého v mírném přebytku při pH = 10 - 12, kdy vzniká ferrokyanid sodný (doba reakce cca 24 hod). Ve druhém stupni je pak možno vést proces dvěma způsoby :

I. Přidá se odpovídající množství železité soli a pH se upraví kyselinou na hodnotu 5,5. Za těchto podmínek vzniká dobře sedimentující sraženina berlínské modři $Fe_4[Fe(CN)_4]_3$.

II. Přidá se odpovídající množství železnaté soli v neutrální, případně alkalické oblasti vzniká sraženina berlínské běloby $Fe_2[Fe(CN)_6]_3$, která je i rezistentní vůči slabým alkaliím na rozdíl od berlínské modři.

Tento postup je tedy z hlediska deponování kalů výhodnější.

Od těchto metod se v současné době upouští, jelikož při praktickém provedení srážení vzniká obvykle směs berlínské modři a běloby a je zde reálné nebezpečí vyluhování vzniklých kalů. Převahu nabývají dříve uvedené oxidační metody.

9) Kondenzace s formaldehydem

Tento způsob likvidace se využívá nejčastěji pro likvidaci odpadů po termickém zušlechťování kovů. Při reakci kyanidu s formaldehydem vznikají nejdříve kyanhydriny, které se dále zmýdelňují až na oxikarbonové kyseliny a amoniak. Vzniklé meziprodukty vzájemně reagují za vzniku kyseliny glykolové, glykolu, kyseliny triglykolamidové a amoniaku.

$$7NaCN + 7HCHO + 8H_2O \rightarrow N(CH_2COONa)_3 + OH\text{-}CH_2\text{-}COONa$$
$$+ 3(NH_2\text{-}CH_2\text{-}COONa) + 3NH_3$$

$$4NaCN + 10HCHO + 2\,H_2O \rightarrow (CH_2)_6\,N_4 + 4(OH\text{-}CH_2\text{-}COONa)$$

Při vyšších dávkách formaldehydu vznikají jako meziprodukty rovněž kyanhydriny a amoniak, který se uvolňuje při zmýdelnění a okamžitě reaguje s formaldehydem. Konečným produktem je potom kyselina glykolová a hexamethylentetramin.

Reakce kyanidu s formaldehydem je silně exotermní a při likvidaci koncentrátů s obsahem kyanidu 100 $g.l^{-1}$ se uvede reakční směs poměrně rychle do varu a je nebezpečí rozstřikování koncentrátu. Reakce probíhá pouze v alkalické oblasti pH.

Tento způsob zneškodnění lze použít v kombinaci s dávkováním peroxidu vodíku, kdy v prvém stupni reakcí s formaldehydem se nejdříve vytvoří glykolonitril (hydroxymethylkyanid) a ten následně hydrolyzuje v alkalické oblasti za přítomnosti peroxidu vodíku na amid kyseliny glykolové a ten až na glykolovou kyselinu. Část volných kyanidů se oxiduje peroxidem přímo na kyanatan. Tento způsob má před přímou oxidací peroxidem tu výhodu, že probíhá rychle a téměř kvantitativně - zbytkové koncentrace jsou řádově v setinách $mg.l^{-1}$ CN^-.

Z uvedených technologických postupů je možno tedy bez problémů volit optimální variantu dle produkce a složení odpadních vod. Současně je k dispozici i poměrně široký sortiment analytických kontrolních souprav pro provozní kontrolu vedení procesu čištění, kterou zvládají obsluhovatelé přímo na pracovišti.