

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra aplikované ekologie

**Navržení metody dočištění odpadních vod z výroby
kyanidů za účelem snížení emisí NH_4^+ do Labe**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Diplomant: Bc. Eva Hrabovská

2015

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra aplikované ekologie

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Eva Hrabovská

Regionální environmentální správa

Název práce

Navržení metody dočištění odpadních vod z výroby kyanidů za účelem snížení emisí NH_4^+ do Labe

Název anglicky

Development of tertiary treatment of wastewater from the production of cyanides in order to reduce emissions of NH_4^+ to the Labe River

Cíle práce

1. Charakterizovat průmyslové odpadní vody obsahující kyanidy.
2. Popsat chemismus kyanidů ve vodě
3. Shrnout postupy používané pro eliminaci kyanidů z odpadních vod
4. Navrhnout metodu pro eliminaci kyanidů z odpadní vody v konkrétním případě

Metodika

V první části bude provedena rešerše zabývající se průmyslovými odpadními vodami obsahujícími kyanidy a způsoby odstarňování kyanidů z odpadní vody. Ve druhé části bude navržena metoda odstarnění kyanidů z konkrétního zdroje znečištění.

Doporučený rozsah práce

60 stran včetně příloh

Klíčová slova

průmyslové odpadní vody, čištění odpadních vod, emise, amonné soli, průmysl

Doporučené zdroje informací

Asanot, P., 2007: Water reuse: issues, technologies, and applications. McGraw-Hill.

Cervantes, F. J., Pavlostathis, S. G., & Haandel, A. C. v., 2006: Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters: Principles & applications, IWA

Environment Agency (UK), 1997: Techniky čištění odpadních vod, HMSO

Evropská kancelář IPPC, 2003: Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro běžné nakládání s odpadní vodou a odpadním plynem/systém řízení v chemických odvětvích, Evropská komise.

Kunz, P., 1990: Nakládání s odpadními vodami. Vogel Verlag.

Stuetz, R., 2009: Principles of water and wastewater treatment processes. IWA Publishing.

Šedivý, J., 1990: Aplikace nových způsobů čištění průmyslových odpadních vod, Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka

Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

Vedoucí práce

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Elektronicky schváleno dne 23. 3. 2014

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 3. 4. 2014

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 15. 04. 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením prof. Ing. Jana Vymazala, CSc. (další informace mi poskytla společnost Lučební závody Draslovka a.s. Kolín.), a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

V Praze dne 16. 4. 2015

Poděkování

Tato práce by nebyla vypracována nebýt neuvěřitelné trpělivosti a ochoty mého školitele prof. Ing. Jana Vymazala, CSc. a kolegy Ing. Jana Koláře, a nebyla by dokončena bez motivace plynoucí z podpory mé rodiny a přátel.

V Praze dne 16. 4. 2015

Abstrakt:

Cílem této diplomové práce je komplexní analýza problematiky odpadních vod znečištěných kyanidy. Ke splnění tohoto cíle bylo potřeba provést rešerši odborné literatury na toto téma. Pro navržení metody čištění odpadních vod v konkrétním průmyslovém zařízení bylo nutné důsledně nastudovat procesy probíhající v tomto zařízení, analyzovat je a poté navrhnout konkrétní řešení pro odstranění kyanidů z odpadních vod z tohoto zařízení. Přínosem této práce je snížení obsahu kyanidů v odpadních vodách z tohoto průmyslového zařízení.

Abstract:

The objective of this thesis is to analyze the problem of wastewater contaminated with cyanides. To meet this objective, it was necessary to carry out a research of scientific literature on this topic. To design methods for sewage treatment in a particular industrial facility was necessary to study thoroughly the processes occurring in this device, analyze them and then propose concrete solutions for removing cyanides from wastewater from this facility. The contribution of this work is to reduce the cyanide content in the effluent of industrial equipment.

Klíčová slova:

průmyslové odpadní vody, čištění odpadních vod, emise, amonné soli, průmysl

Key world:

industrial wastewater, wastewater treatment, emissions, ammonium salts, industry

OBSAH

1. Úvod.....	6
1.1. Cíle práce	7
2. Literární rešerše.....	8
2.1 Formy kyanidů v přírodě	8
2.2 Chemismus kyanidů ve vodách	10
2.3 Odpadní vody s obsahem kyanidů	12
2.3.1 Chemický průmysl	12
2.3.2. Koksování a zplyňování uhlí.....	13
2.3.3 Rafinérie	13
2.3.4 Povrchové úpravy.....	14
2.4 Technologie odstraňování kyanidů z odpadních vod.....	14
2.4.1. Čištění odpadních vod s obsahem kyanovodíku a kyanidů.....	14
3. Metodika.....	26
3.1 Analýza technologického procesu.....	26
3.2 Oxidace odpadních vod na chemické čistírně odpadních vod peroxidem vodíku	26
3.3 Vyhodnocení dat	28
4. Charakteristika stávajícího stavu.....	29
4.1 Charakterizace odpadních vod v Lučebních závodech Draslovka	29
a.s.	29
4.1.1 Vody ze stavebně-sanačního čerpání	29
4.1.2 Vody splaškové	30
4.1.3 Odpadní vody z výrob	30
5.1. Stávající systém čištění odpadních vod	34
4.1.4 Biologická čistírna odpadních vod.....	34
4.1.5 Chemicko-biologická čistírna odpadních vod.....	34
4.1.6 Chemická čistírna odpadních vod	36
4.1.7 Detoxikační jámy	39
5. Výsledky.....	41

5.1	Možnosti snížení obsahu kyanidů ve vodách ze stavebně-sanačního čerpání.....	41
5.2	Možností snížení znečištění odpadních vod z CHBČOV	41
5.3	Využití peroxidu vodíku na CHČOV	42
6.	Diskuze.....	48
6.1	Možnosti snížení obsahu kyanidů ve vodách ze stavebně-sanačního čerpání.....	48
6.2	Možnosti snížení znečištění odpadních vod z CHBČOV	48
6.3	Využití peroxidu vodíku na CHČOV	49
7.	Závěr.....	51
8.	Přehled literatury	52
9.	Přílohy	60

1. Úvod

Kyanidy se v přírodě běžně vyskytují. Kyanovodík se nachází ve vesmíru, zemské atmosféře, rostlinách, zvířatech, mikrobech a houbách. Kyanidy se do přírody dostávají také lidskou činností.

Kyanidová chemie má široké využití v různých průmyslových odvětvích. Jedním z nevýznamnějších průmyslových odvětví využívající kyanidovou chemii je těžba zlata. Kyanid sodný je také významnou surovinou v galvanickém pokovování. Kyanidové sloučeniny se využívají při výrobě hliníku a oceli. Významné využití má kyanidová chemie také v potravinářském průmyslu jako biocid a zemědělském průmyslu jako pesticid.

Historicky je kyanid znám jako velmi účinný jed, který u člověka postihuje mozek, srdce, játra a ledviny.

Ve vodním prostředí se kyanovodík skrz biologické membrány dostává do krevního řečiště. V krevním řečišti působí jako silný inhibitor hemoproteinu (Hanawa a kol., 1998). Tento efekt nedovoluje buňkám využívat kyslík. Což vede k znehybnění zasaženého živočicha a následně může vést i k úmrtí. V nízkých dávkách může způsobit nevolnost, zvracení a bolesti hlavy.

Následkem širokého a četného využití kyanidů v průmyslové výrobě je častý výskyt kyanidů v půdě, povrchové a i podzemní vodě. Kvůli vysoké toxicitě některých chemických forem kyanidů, hlavně kyanovodíku, jsou přijatelné limity jejich obsahu ve vodě a půdě velmi nízké.

Odstraňování kyanidů z vody a půdy není snadné, kvůli jejich složitému chemizmu a velké toxicitě. Čištění odpadních vod z chemického průmyslu mě provází celou moji profesní kariérou, proto jsem si zvolila, jako téma této diplomové práce nejen charakteristiku těchto odpadních vod, ale také navržení zlepšení stávající metody pro eliminaci kyanidů z odpadních vod v konkrétním případě.

1.1. Cíle práce

1. Charakterizovat průmyslové odpadní vody obsahující kyanidy.
2. Popsat chemismus kyanidů ve vodě.
3. Shrnout postupy používané pro eliminaci kyanidů z odpadních vod.
4. Navrhnout metodu pro eliminaci kyanidů z odpadní vody v konkrétním případě.

2. Literární rešerše

2.1 Formy kyanidů v přírodě

Jako kyanidy se označují chemické sloučeniny, které obsahují kyanidový aniont. V životním prostředí se vyskytují buď přírodní kyanidy (Knowles, 1976), nebo kyanidy antropogenního původu (Fedorak a kol., 1986). Běžně se kyanidy ve vodách dělí na čtyři skupiny. A to volný kyanid, včetně kyanovodíku (CN^- , HCN), kyanidové komplexy s kovy (např. $\text{Ag}(\text{CN})_2$, CdCN^- a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), kyanatany a thiokyanatany (CNO^- , SCN^-) a organokyanidové sloučeniny (nitrily, kyanhydriny), (Gosh a kol., 2006). Kyanidy se vyskytují v plynném, kapalném a pevném skupenství.

V plynném skupenství se kyanidu nejčastěji vyskytují jako kyanovodík (HCN), kyanogen chlorid (CNCl) a kyanogen bromid (CNBr), (Xie a kol., 2000). Kyanogen chlorid a kyanogen bromid se v přírodě vyskytují jako vedlejší produkt desinfekce vody (Xie a kol., 2000).

Pevné skupenství kyanidů vzniká sloučením kyanidů s kovy. Příkladem pevných kyanidů jsou kyanid sodný a kyanid draselný, které jsou pevné krystalické látky (Evropská kancelář IPPC, 2007).

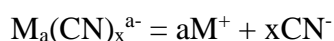
Tab. 1: Druhy kyanidů v pevném skupenství (Gosh a kol., 2006).

Klasifikace	Druh kyanidů
Jednoduché sloučeniny kyanidů s kovy (pevné skupenství)	KCN , NaCN , AgCN , CuCN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Kyanidy kovů alkalických zemin (pevné skupenství)	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ni}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$, $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{KZn}_{1,5}\text{Fe}(\text{CN})_6$,

Klasifikace	Druh kyanidů
Ostatní sloučeniny kyanidů s kovy (pevné skupenství)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

Kapalné skupenství kyanidů je široká skupina sloučenin.

Volný kyanid je nejtoxičtější formou kyanidů. Kyanovodík je slabá kyselina, která se rozkládá na vodíkový kationt (H^+) a kyanidový aniont (CN^-). Převládající forma kyanidu ve vodném roztoku je dána hodnotou pH. Komplexní sloučeniny kyanidu se dělí na slabé a silné. Jde o sloučeniny kyanidu s kovy. Obecný vzorec je $\text{M}_a(\text{CN})_x^{a-}$, kde M je kationt kovu, ^a náboj kationtu a x množství kyanidového aniontu. Tyto komplexy se rozkládají podle rovnice:



Převládající forma kyanidu ve vodném roztoku je dána hodnotou pH a typu kationtu kovu. Podle typu kationtu kovu se komplexní sloučeniny kyanidy dělí na slabé a silné viz tab. 2.

Speciální formou kyanidových sloučenin jsou alkalické kyanidy. Alkalické kyanidy se nazývají proto, že hydrolýzou vzniká zásaditý roztok. Při hydrolýze alkalických kyanidů může vznikat kyanovodík, ten také může vznikat při reakci alkalických kyanidů s kyselinou (Evropská kancelář IPPC, 2007).

Kyanatany a thiokyanatany jsou méně toxické než volný kyanid. V kapalných roztocích se příliš nevyskytují, jde o silná oxidační činidla nebo katalyzátory (Smith a kol., 1991).

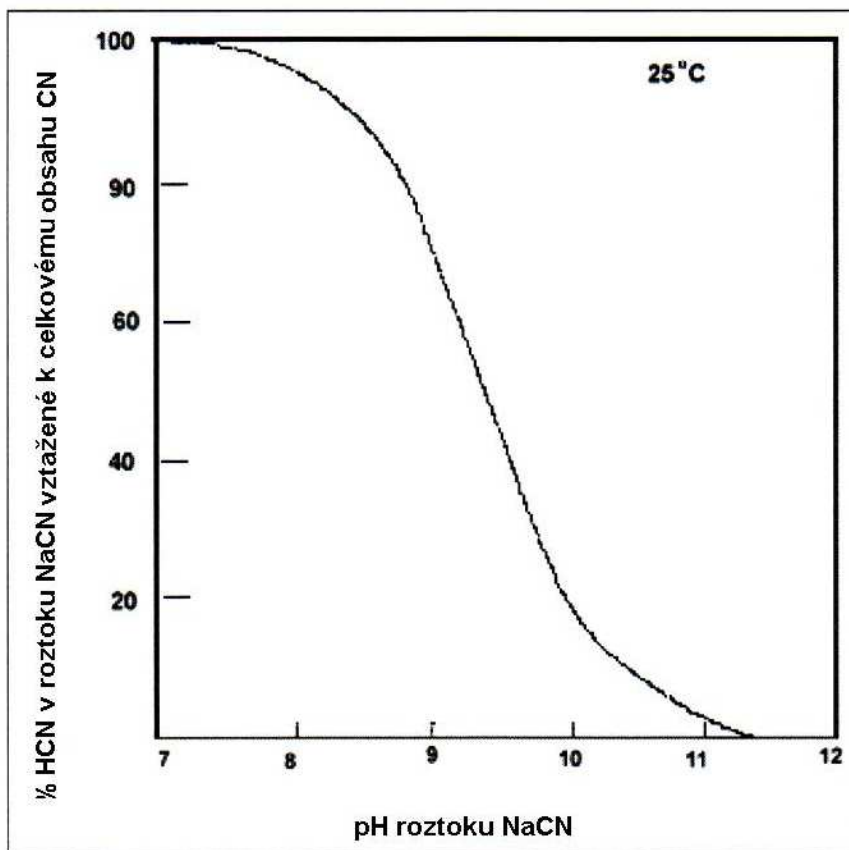
Organokyanidové sloučeniny jsou sloučeniny, kde je kyanidová skupina připojena kovalentní vazbou na uhlík organické molekuly. Jde například o nitrily, které se mohou případně vyskytovat v rostlinách (Knowles, 1976).

Tab. 2 Druhy kapalného skupenství kyanidů (Gosh a kol., 2006).

Klasifikace	Druh kyanidu
Volný kyanid	HCN, CN ⁻
Slabé kovovo-kyanidové komplexy	AgCN(OH) ⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻ , Ag(CN) ₂ ²⁻ , Ag(OCN) ₂ ⁻ , CdCN ⁻ , Cd(CN) ₂ , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ²⁻ , Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ²⁻ , Cu(CN) ₄ ³⁻ , Ni(CN) ₂ , Ni(CN) ₃ ⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , NiH(CN) ₄ ⁻ , NiH ₂ (CN) ₄ ⁻ , Ni ₃ (CN) ₄ ⁺ , Zn(CN) ₂ , Zn(CN) ₃ ⁻ , Zn(CN) ₄ ²⁻ , HgCN ⁺ , Hg(CN) ₂ , Hg(CN) ₃ ⁻ , Hg(CN) ₄ ²⁻ , Hg(CN) ₂ Cl ⁻ , Hg(CN) ₃ Cl ²⁻ , Hg(CN) ₃ Br ²⁻
Silné kovovo-kyanidové komplexy	BaFe(CN) ₆ ²⁻ , BaFe(CN) ₆ ⁻ , CaFe(CN) ₆ ²⁻ , CaFe(CN) ₆ ⁻ , Ca ₂ Fe(CN) ₆ , CaHFe(CN) ₆ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , HFe(CN) ₆ ³⁻ , H ₂ Fe(CN) ₆ ²⁻ , Fe ₂ (CN) ₆ , K ₂ H ₂ Fe(CN) ₆ , K ₃ HFe(CN) ₆ , KHFe(CN) ₆ ²⁻ , K ₂ Fe(CN) ₆ ²⁻ , KFe(CN) ₆ ³⁻ , LiFe(CN) ₆ ³⁻ , Li ₂ Fe(CN) ₆ ²⁻ , LiHFe(CN) ₆ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , MgFe(CN) ₆ ⁻ , MgFe(CN) ₆ ²⁻ , NH ₄ Fe(CN) ₆ ³⁻ , (NH ₄) ₂ Fe(CN) ₆ ²⁻ , NH ₅ Fe(CN) ₆ ²⁻ , NaFe(CN) ₆ ³⁻ , Na ₂ Fe(CN) ₆ ²⁻ , NaHFe(CN) ₆ ²⁻ , SrFe(CN) ₆ ⁻ , TiFe(CN) ₆ ³⁻ , Au(CN) ₂ ⁻ , Co(CN) ₆ ³⁻ , Pt(CN) ₄ ²⁻
Kyanatany	HOCN, OCN ⁻
Kovovo-kyanatanové komplexy	Ag(OCN) ₂ ⁻ a další
Thiokyanatany	HSCN, SCN ⁻
Kovovo-thiokyanatanové komplexy	MgSCN ⁺ , MnSCN ⁺ , FeSCN ⁺ , FeSCN ²⁺ , Fe(SCN) ₂ ⁺ , Fe(SCN) ₃ , Fe(SCN) ₄ ⁻ , FeOHSCN ⁺ , CoSCN ⁺ , Co(SCN) ₂ , CuSCN ⁺ , Cu(SCN) ₂ , NiSCN ⁺ , Ni(SCN) ₂ , CrSCN ²⁺ , Cr(SCN) ₂ ⁺ , CdSCN ⁺ , Cd(SCN) ₂ , Cd(SCN) ₃ ⁻ , Cd(SCN) ₄ ²⁻ , ZnSCN ⁺ , Zn(SCN) ₂ , Zn(SCN) ₃ ⁻ , Zn(SCN) ₄ ²⁻ a další
Organické kyanidy	Nitrily (např. acetonitrily), Kyanohydriny, Kobalamin (vitamín B12) a další

2.2 Chemismus kyanidů ve vodách

Jak již bylo zmíněno výše, kyanovodík se rozkládá ve vodném roztoku na kationt vodíku a aniont kyanidu v závislosti na pH (obr. 1).



Obr. 1 Chování roztoku kyanidu při 25 °C (Evropská kancelář IPPC, 2007).

Kyanid se může oxidovat na kyanatan (CNO^-) nebo hydrogen kyanatan (HCNO) v závislosti na pH (Bard a kol., 1985).



Volný kyanid může být oxidován chloridem, chlornanem, ozonem nebo peroxidem vodíku (Patterson, 1985).

Při ozonizaci volného kyanidu reaguje ozón primárně s kyanidovým aniontem, oproti tomu reakce s kyanovodíkem je zanedbatelná. Reakcí ozónu s kyanidovým aniontem vzniká CNO^- a kyslík. Reakce ozónu s vodou vytváří O_2^- , který reaguje s ozónem za vzniku hydroxylového radikálu. Oxidace kyanidu ozónem se velmi rychle a závisí na pH (Gurol a Holden, 1988).

Kyanidový aniont může reagovat s vodou za alkalických podmínek a vysoké teploty za vzniku amoniaku a mravenčanu (HCOO^-). Reakce probíhá při vysokých teplotách

cca 180 °C a tlaku cca 1035 kPa (Robuck a Luthy, 1988). Při nízkých hodnotách pH může být kyanovodík hydrolyzován na kyselinu mravenčí a amoniak (Smith, a kol., 1991)

Rychlost hydrolyzy kyanovodíku je při pokojové teplotě velmi pomalá a roste trojnásobně při nárůstu teploty o 10 °C (Wiegand a Tremelling, 1972).

Slabé kovovo-kyanidové komplexy se oxidují například chloridem nebo ozónem. Čím je vazba v komplexu silnější například u komplexů stříbra, tím je oxidace pomalejší (APHA, AWWA, WEF, 1998).

Silné kovovo-kyanidové komplexy jako komplexy kyanidu a zlata mají silnou vazebnou energii mezi atomem těžkého kovu a ligandem kyanidu (Sharpe, 1976). Jelikož jsou rozložitelné pouze za sině kyselých podmínek (pH méně než 2), jsou vedeny jako silné komplexy kyanidů (APHA, AWWA, WEF, 1998).

2.3 Odpadní vody s obsahem kyanidů

Odpadní vody jsou vody vypouštěné z průmyslových výroby, domovů, měst a produkované zemědělstvím (Asano a kol., 2007). Kyanidů se ročně vyprodukuje průmyslovou výrobou cca 2 až 3 miliony tun (Raybuck, 1992). Produkce kyanidů a další průmyslové výroby jsou zdrojem velkého množství znečištěných průmyslových odpadních vod kyanidy (Raybuck, 1992).

U složení odpadních vod z průmyslu neexistuje vztah mezi volným kyanidem a kyanidovými komplexy. Nicméně obecně lze konstatovat, že se častěji v průmyslových odpadních vodách vyskytují kyanidové komplexy (Dash a kol, 2009).

2.3.1 Chemický průmysl

Výroba kyanovodíku – využití pro další chemickou výrobu. V roce 2001 byla světová produkce kyanovodíku přibližně 2 600 000 tun (Young, 2001). Průmyslová výroba kyanovodíku probíhá čtyřmi způsoby. Dva jsou založeny na katalytické reakci amoniaku a metanu za přítomnosti platinového katalyzátoru. Jde o výrobu podle Andrussova a nebo podle patentu společnosti Degussa. Třetí možností je proces společnosti Shawinigan s využitím uhlíkového fluidního lože pro reakci amoniaku a propanu. Posledním způsobem je vznik kyanovodíku jako vedlejšího produktu při výrobě akrylonitrilu (Pesce, 1993).

Výroba kyanidu sodného – využití pro těžbu zlata. V roce 2001 byla světová produkce 600 000 tun za rok (Young, 2001). Získávání zlata z rudy pomocí kyanidů bylo patentováno již v roce 1887 (Bernstein, 2000). Již v roce 1907 Robin a Lenglen ve své knize „The cyanide industry, theoretically and practically considered“ shrnuli 79 procesů výroby kyanidu draselného. Tyto postupy byly postupně nahrazeny neutralizací kyanovodíku vyrobeného podle Andrussowa nebo podle patentu společnosti Degussa hydroxidem sodným. Tato výroba je využívána také v České republice. Alkalické kyanidy jsou vyráběny buď v pevné formě nebo jako 30 % roztok (MŽP, 2008). Kyanid sodný může být také vyráběn reakcí sodného kationtu s aktivním uhlím a amoniakem za vysoké teploty (Evropská kancelář IPPC, 2007).

Produkce berlínské modři ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) – Berlínská modř byla objevena barvířem v Berlíně v roce 1704 (Robine a Lenglen, 1906). Využívá se jako barvivo. Současná výroba berlínské modři probíhá reakcí kyanoželeznatanu s trojmocným železem za vzniku modré sloučeniny (Pesce, 1993).

Významným využitím alkalických kyanidů je jejich použití v organických a anorganických syntézách, ať jde o výrobu léků, krmných přísad, pigmentů, přísad do potravin nebo v kosmetickém průmyslu (Evropská kancelář IPPC, 2007).

2.3.2. Koksování a zplyňování uhlí

Koks je vyráběn destruktivní destilací uhlí bez přítomnosti vzduchu. Výroba probíhá za vysokých teplot kolem 1 100 °C. Při koksování vznikají kyanidy reakcí uhlovodíků např. metanu s dusíkem v redukčních podmínkách za vysoké teploty (Robine, Lenglen, 1906). Odpadní vody z koksování obsahují kyanidové sloučeniny jako kyanovodík a kyanoželeznatan (Wong-Chong a Caruso, 1976).

Během koksování a zplyňování uhlí vznikají thiokyanatany (Luthy, 1981).

2.3.3 Rafinérie

Rafinace je oddělování frakcí uhlovodíků z ropy. Vznikají tak konkrétní produkty, jako je benzín, tryskové palivo, mazací oleje, nafta, topné oleje, asphalt a další. Jde o destilační proces na krakovací koloně probíhající katalyticky nebo termicky. Katalytické krakování je zdrojem vzniku kyanidů provozem rafinérie (Beychock, 1976).

V odpadních plynech jak z termického krakování, tak z katalytického krakování je přítomen kyanovodík a další kyanidy. Tyto látky jsou z odpadních plynů odstraňovány vodní pračkou (Huff a Bigger, 1980). Tímto způsobem kyanidové sloučeniny kontaminují odpadní vody z rafinérií.

2.3.4 Povrchové úpravy

Při povrchových úpravách s využitím kovů, například zinku, kadmia a mědi se používají alkalické kyanidové lázně. V těchto lázních jsou obsaženy kovové sloučeniny kyanidů. Kyanidové sloučeniny mohou být také využity nebo mohou vznikat v průběhu odmašťování (Kraus, 2000).

2.4 Technologie odstraňování kyanidů z odpadních vod

Obecně lze čištění vod a odpadních vod rozdělit do těchto kategorií (Stephenson a Stuetz, 2009):

- Fyzikální procesy
- Chemické procesy
- Sorpční procesy
- Biologické procesy
- Membránové procesy
- Nakládání s kaly

2.4.1. Čištění odpadních vod s obsahem kyanovodíku a kyanidů

Z tab. 3 vyplývá, jaké metody lze použít na čištění odpadních vod s obsahem kyanidů a jaké další složky odpadních vod jsou pro danou technologii vyhovující. Lze tedy konstatovat, že pro odstranění kyanidů z odpadních vod lze využít biologické postupy čištění vod, které lze využít i v případě, jsou-li v odpadních vodách obsaženy organické látky, amoniak, těžké kovy a fosfor. Koagulační srážení lze využít pro odpadní vody obsahující i kyanidové komplexy, těžké kovy a fosfor. Tyto metody jsou ovlivněny hodnotou pH. V případě adsorpce na aktivním uhlí mohou být odstraněny i další organické látky. Povrch aktivního uhlí může být také dále

modifikován a tím lze zvýšit účinnost adsorpce, například použitím tetrabutyl amonného jodidu TBAI (Monser a Adhoum, 2002).

Tab. 3 Přehled technologických způsobů odstranění kyanidů v odpadní vodě (Wong-Chong a kol., 2006)

Složky	Biologické	Gravitační separace	Flotace	Koagulační srážení	Adsorpce na uhlí	Chemická oxidace	Stripování (vzduchem nebo párou)	Iontová výměna	Membránová filtrace	Reverzní osmóza	Měkčení	Filtrace	Neutralizace
Kyanidy	X			X	X	X	X	X		X			
Kyanidové komplexy				X		X						X	
Rozpustné anorganické látky								X		X	X		
Tvrdost				X				X		X	X		
Těžké kovy													
- shluky		X	X	X				X	X				
- stopové	X							X	X	X	X		
Amoniak (NH ₃)	X					X	X	X					
Olej, tuk		X	X						X			X	
Organické látky													
- shluky	X	X			X	X			X				
- stopové/toxické	X				X	X							
- nehořlavé					X	X							
- těkavé					X	X	X						
Fosfor	X			X				X					
Nerozpustné látky		X	X									X	
pH				X		X	X				X		X

* zahrnuto jako součást biologického čištění

a) Fyzikální metody

Mezi fyzikální metody odstraňování kyanidů a kyanovodíku z odpadních vod patří využití keramických elektrod pro elektrochemickou eliminaci kyanidů v odpadních vodách. Jde však o energeticky velmi náročnou metodu. (Evropská kancelář IPPC, 2007).

K odstranění kyanidů z odpadních vod lze využít elektrochemického reaktoru využívajícího grafitové Raschigovy kroužky jako elektrodu. Tato metoda umožňuje snížit koncentraci kyanidu z 1 500 mg/l až na 60 mg/l (Öğütveren a kol., 1999).

b) Biotechnologie

Biologické odstraňování kyanidových sloučenin může být levnější než chemické a fyzikální metody a rychlejší než přirozená oxidace. Biodegradace kyanidů za anaerobních podmínek také může umožnit souběžnou výrobu bioplynu a tím získat finanční přidanou hodnotu. Existují čtyři základní chemické metody biodegradace kyanidů a to hydrolytická, oxidační, redukční a substituční (Ebbs, 2004).

Hydrolytické reakce jsou katalyzovány enzymy, které rozkládají kyanidové sloučeniny v různých reakcích v závislosti na typu enzymu. Kyanidová hydratáza a kyanidáza působí na kyanovodík (Dash a kol., 2009).

Využití mikroorganismů:

Mikroorganismy jako *Pseudomonas fluorescens* (obr. 2) využívají kyanidy jako zdroj dusíku pro svůj růst a katalyzují rozklad kyanovodíku na amoniak a oxid uhličitý oxidační reakcí (Dash a kol., 2009). V zeminách kontaminovaných ropou se vyskytuje *Rhodococcus* UKMP-5M, který využívá kyanid draselný jako zdroj dusíku k růstu nového bakteriálního kmene (Nallapan Maniyam a kol, 2013).



Obr. 2: *Pseudomonas fluorescens* pod UV zářením (URL 1).

Redukční reakce nejsou v biotechnologiích běžné. Během nich může dojít k rozkladu kyanidových sloučenin na metan a amoniak například s využitím bakterie *Klebsiella oxytoca* (Kao a kol., 2003).

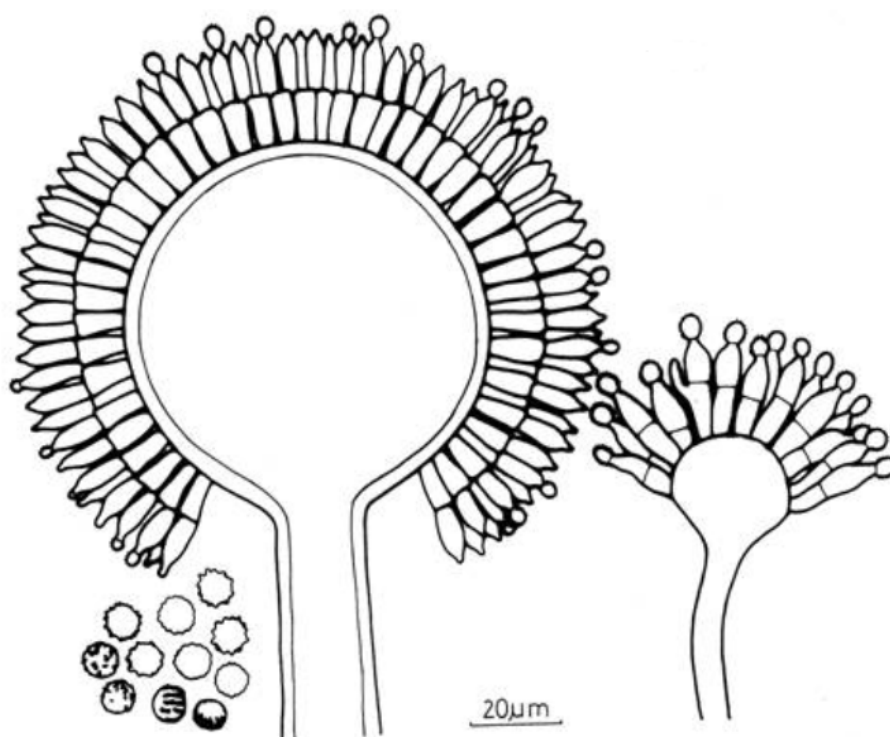
Substituční reakce může být změna kyanidu na α -aminonitril za přítomnosti enzymového katalyzátoru (β -kyanoalanin syntáza). Přítomnost kyslíku není u této reakce nutná a nevzniká oxid uhličitý. Thiokyanatan, který v průběhu procesu může vzniknout, lze karboxylovým procesem odstranit a to za přítomnosti thiokyanatanové hydrolázy a vzniku karbonyl sulfidu (Dash a kol., 2009), který lze případně v závislosti na kvalitě dále komerčně využít.

Z kalů vznikajících při galvanickém pokovování byla nedávno izolována bakterie *Bacillus sp. CN-22*. *Bacillus sp. CN-22* lze využít v metodě odstraňování odpadních vod s velkou koncentrací kyanidů. Výsledkem této biodegradace je amid kyseliny mravenčí nebo mravenčan a amoniak. Průběhu reakce napomáhá přidání malého množství glycerolu a chloridu amonného pro růst bakterie *Bacillus sp. CN-22*. Biodegradace probíhá v zásaditém prostředí, aby nedocházelo ke vzniku kyanovodíku při 31 °C po dobu 72 hodin. Účinnost biodegradace byla 96,69 %. Pokud by se tuto metodu podařilo převést z laboratorních podmínek do průmyslového využití, mohl by být *Bacillus sp. CN-22* využíván k čištění odpadních vod z galvanického pokovování, jelikož má vytvořen silný obranný systém na kovové ionty (Wu a kol., 2014).

Na anaerobní degradaci lze využít anaerobní kulturu obohacenou o slupky a zbytky půdy z produkce maniokového škrobu. Tato bakteriální kultura je schopná odstranit 4 g kyanidu draselného v litru odpadní vody v průběhu 4 dnů. Provozní

podmínky jsou pH v rozmezí 6 až 7,5, teplota 25 až 37 °C. V průběhu biodegradace je potřeba odpadní vody zásobovat zdrojem uhlíku, například škrobem. Výsledkem biodegradace kyanidu draselného je vznik mravenčanu a amoniaku (Siller a Winter, 1998).

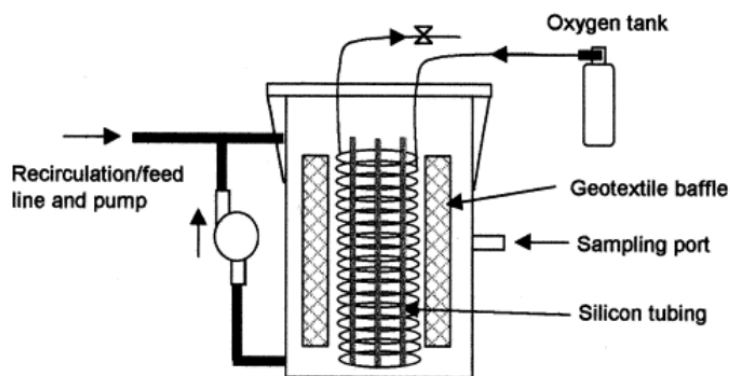
Volný kyanid jde také biodegradovat pomocí bakterie *Aspergillus awamori* (Akcil a kol., 2003). Ideální podmínky pro průběh biodegradace jsou pH 8,75, teplota 37,02 °C s obsahem volného kyanidu do 430 mg/l. Vzniklý amoniak lze také metabolizovat pomocí *Aspergillus awamori* (obr. 3) za vzniku nepatrného množství kyseliny citrónové a mravenčanu (Santos a kol., 2014).



Obr. 3: *Aspergillus awamori*, spóry a mladý jedinec (URL 2).

Využití aktivovaných kalů:

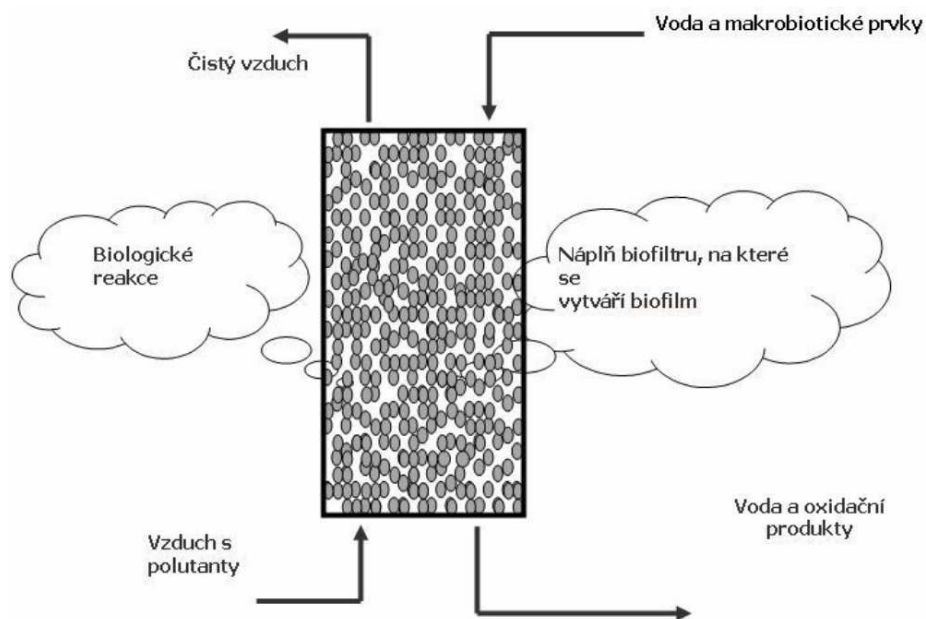
Aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod lze využít k degradaci kyanidů. K využití tohoto kalu je nutný sekvenční biologický reaktor (obr. 4). Během devíti 48 hodinových cyklů lze v tomto systému odstranit 96 % slabých kovovo-kyanidových komplexů. V průběhu procesu je do reaktoru dodávána glukóza. Výhoda tohoto systému je mobilita a malá energetická náročnost (White a kol., 2000).



Obr. 4: Schéma sekvenčního biologického reaktoru (White a kol., 2000).

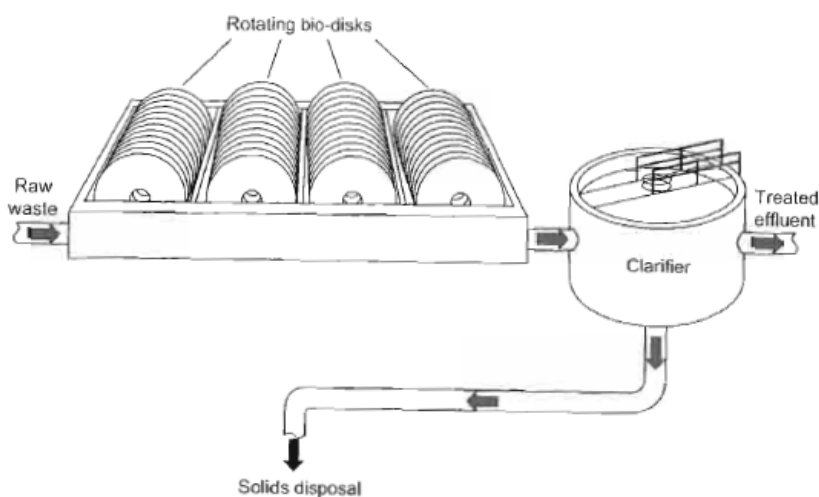
Výše zmíněné využití mikroorganismů v reaktorech je založeno na volném pohybu těchto mikroorganismů v reaktoru. Existují také systémy, které využívají mikroorganismy vázané na daný povrch. Jde o tři typy biofiltrů. Jsou to biofiltry se zkrápěním, reaktory s fluidním ložem a technologie s rotačním biologickým kontaktozem (Wong-Chong a VanBriesen, 2006).

Biofiltry se zkrápěním (obr. 5) – náplň těchto filtrů jsou zeolity, plastová média, struska a další. Degradovaný materiál je spotřebováván na biofilmu. K provzdušňování je využíván kyslík. Kyanidy jsou odstraňovány v průběhu kombinace biologické reakce s abiotickou srážecí reakcí a adsorpčními reakcemi (Wong-Chong, VanBriesen, 2006).



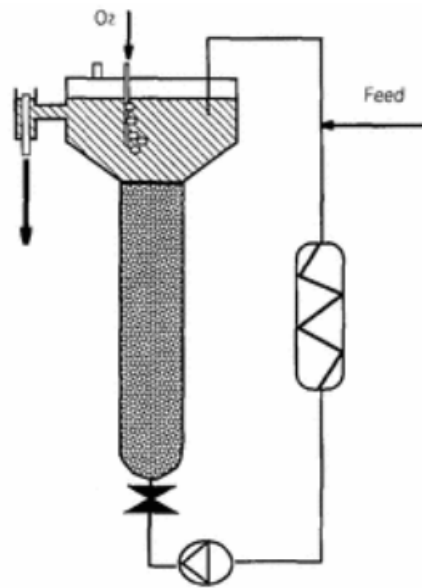
Obr. 5 Schéma biofiltru se zkrápěním (URL 3).

Technologie s rotačním biologickým kontaktem (obr. 6) – jde o systém biofilmu zachyceného na sérii blízko umístěných plastových disků umístěných na rotační ose. Během rotování disků na biomase ulpí vrstva vody, která obsahuje kontaminanty. A mikroby, kteří tvoří biofilm, mohou kontaminanty degradovat (Wong-Chong a VanBriesen, 2006). Na tomto typu filtru byla popsána degradace kyanidu stříbrného. Odstraněno bylo až 99,5 % kyanidu stříbrného. Zdrojem uhlíku byla melasa (Patil a Paknikar, 2000).



Obr. 6 Schéma technologie s rotačním biologickým kontaktem, (Wong-Chong a VanBriesen, 2006).

Posledním typem reaktorů s mikroorganismy vázanými na povrch jsou reaktory s fluidním ložem (obr. 7). Jde o reaktory designované pro velké množství biomasy, kde mikroorganismy rostou na pohyblivých nosičích, které jsou například z písku, plastu nebo aktivního uhlí. (Wong-Chong a VanBriesen, 2006). Tento druh reaktoru je úspěšně využíván k degradaci kyanidů, Nicméně pokud jsou jediným zdrojem uhlíku a dusíku kyanidy, tak nedochází k nárůstu biomasy (Petrozzi a Dunn, 1994).



Obr. 7 Schéma reaktoru s fluidním ložem (Petrozzi a Dunn, 1994).

Lze uvažovat také o kombinaci chemicko-biologického čištění, které se skládá z chemické neutralizace a následného biologického stupně čištění s využitím různých druhů bakterií. (Kunz, 1990).

Výše popsané využití mikroorganismů k čištění odpadních vod je limitováno složením těchto vod. Pro odpadní vody anorganického složení bude využití těchto metod nepříliš úspěšné. Odpadní vody s vysokou koncentrací organických látek jsou vhodným kandidátem pro tento typ čištění odpadních vod (Wong-Chong a VanBriesen, 2006).

Posledním typem biologického odstraňování kyanidů z odpadních vod je fytoremediace. Jde o způsob odstraňování znečišťujících látek pomocí rostlin. Jedná se o pět základních technologií: fytoextrakce, rhizofiltrace, fytostabilizace, fytovolatilizace a fytodegradace (Cunnigham a kol. 1995). Při fytodegradaci je kontaminant v těle rostliny stabilizován nebo přeměněn na méně toxickou formu. Fytovolatilizace je odstranění kontaminantu z půdy nebo vody a jeho následné uvolnění do atmosféry. Fytoextrakce je odstranění kontaminantu do těla rostliny, které se následně například spaluje za řízených podmínek. Používá se k odstranění kovů, metaloidu a jiných kontaminantů z půdy. Rhizofiltrace je využití kořenového systému vodních rostlin k filtraci vody. Fytostabilizací je omezena rozpustnost kontaminantu v prostředí, primárně fyzikálně-chemických podmínek v rhizosféře (Ebbs a kol., 2006).

Většina studií na využití fytořemediace k snížení kontaminace kyanidů je zaměřena na využití vrb a topolů. Například *Salix eriocephala* ve věku 75 až 90 dní je schopna odstranit 95 % volného kyanidů ve formě kyanidového aniontu v průběhu 20 dní (Wallace a kol., 1977). Využití fytořemediace pro kyanidové komplexy je také studováno, ale odstraňování kyanidových komplexu je pomalejší než v případě volného kyanidu (Ebbs a kol., 2006). Příkladem použití fytořemediace na odpadní vody z menších zlatých dolů je využití *Eichhornia crassipes* (vodní hyacint). U vodního hyacintu byla testována jeho odolnost na volný kyanid. U koncentrací okolo 5 mg/l rostliny přežily bez morfologických změn a odstranění kyanidu bylo rychlé. Avšak využití vodního hyacintu na odstranění volného kyanidů by mělo probíhat pouze v těch oblastech, kde se vodní hyacint již vyskytuje (Ebel a kol., 2007).

c) **Chemické metody**

Mezi chemické metody odstraňování kyanidů v odpadních vodách patří chemická hydrolýza, chemická oxidace, alkalická chloridace.

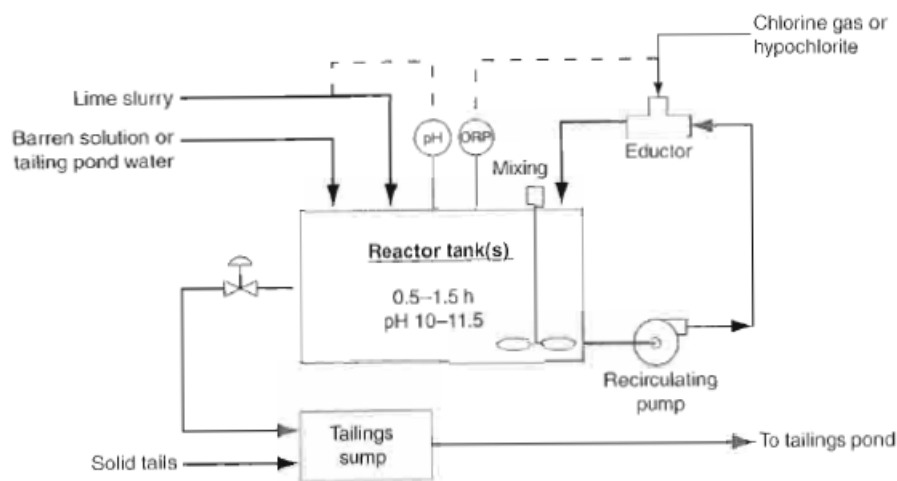
Chemická hydrolýza se využívá pro odstraňování obtížně biologicky rozložitelných sloučenin v odpadních vodách, nebo k odstranění sloučenin toxických a jinak nebezpečných životnímu prostředí, tedy i kyanidů. Jde o chemickou reakci s vodou, při níž dochází k rozkladu sloučeniny (Evropská kancelář IPPC, 2003).

Chemická oxidace odpadních vod se využívá v případě, že se jedná o látky neschopné biologicky rozložitelné, nebo pokud jde o látky, které jsou velmi nebezpečné životnímu prostředí (Evropská kancelář IPPC, 2003). Za nejlepší dostupné techniky pro odstranění kyanidů z odpadních vod jsou v případě oxidace uvažovány oxidační činidla peroxid vodíku a chlornan vápenatý. Použitím technologie s využitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla nevznikají na rozdíl od využití chlornanu jako oxidačního činidla soli a halogenované organické sloučeniny jako vedlejší produkty (Evropská kancelář IPPC, 2007). Chemickou oxidaci lze podle tab. 3 použít pro odpadní vody s obsahem kyanidů, amoniaku, organických látek. Důležitým parametrem pro chemickou oxidaci je pH.

K oxidačním činidlům tedy patří chlornan vápenatý, peroxid vodíku a ozon. Reakce s peroxidem vodíku a ozonu probíhají v zásaditých podmínkách za pH 9 až 11. V prvním kroku obou oxidací vzniká kyanatan. Tato reakce je v obou případech rychlá

v řádech 10 minut. Následná oxidace kyanatanu ozonem je pomalá, ale její reakční rychlost jde zvýšit použitím katalyzátoru na bázi mědi (Patterson, 1985) nebo využitím ultrafialového záření (Palmer a kol., 1988). Peroxid vodíku je slabší oxidant než ozon, reakční rychlost se dá zvýšit zvýšením pH a přidáním katalyzátoru na bázi mědi.

Nejvyužívanější metodou odstraňování volného kyanidu a některých dalších kyanidů je alkalická chloridace. V průběhu této metody z kyanidu vznikne kyanatan a ten se následně rozloží na oxid uhličitý a dusík. Následné rozložení kyanatanu je druhým krokem alkalické chloridace a je podmíněn úpravou pH na hodnoty 7 až 8. Technologii nelze použít pro silné kovovo-kyanidové komplexy. Alkalická chloridace je podmíněna hodnotou pH, poměrem kyanidů a chloridů a reakčním časem. Jde o komerčně využívanou metody například na úpravu kontaminovaných vod na odkalištích těžebního průmyslu (obr. 8), (Gosh a kol, 2006). Chloridace není efektivní v případě komplexů kyanidu s kovy jako je nikl a měď z důvodu nízké reakční rychlosti (Patil a Paknikar, 2000).



Obr. 8 Blokové schéma typické alkalické chloridace (Gosh a kol., 2006).

Všechny výše zmíněné oxidační technologie odstraňování kyanidů z odpadních vod jsou porovnány na tab. 4. Z tohoto obrázku vyplývá, že všechny tyto technologie jsou průmyslově využívané, jsou vhodné k odstranění volného kyanidu nebo slabých kovovo-kyanidových komplexů, náklady na odstranění jednoho kilogramu kyanidu jsou srovnatelné s výjimkou ozonace, která je výrazně levnější.

Tab. 4: Porovnání technologií oxidace z hlediska použitelnosti, ceny a dosahovaných výsledků (Gosh a kol, 2006)

Technologie	Chemická použitelnost		Dosažitelná úroveň čištění	Náklady			Status technologie
	Volný kyanid (CN)	Slabé kovovo-kyanidové komplexy (WAD)		Vstupní	Provozní	Odpadový management	
Alkalická chloridace	X	X	WAD < 1 mg/l CN < 0,2 mg/l	\$ 300 tis. (systém na 30 l/s)	\$ 5-7/ kg odstraněného kyanidu	min.	Provozovaný. Chemikálie a monitorovací zařízení komerčně dostupné
Oxidace peroxidem vodíku	X	X	1-10 mg/l celkový CN < 0,5 mg/l WAD	\$1mil. (systém na 18 tis. l/s)	\$ 11/kg čištěného kyanidu	min.	Provozovaný. Existují modulární systémy. Chemikálie a monitorovací zařízení komerčně dostupné
Ozonizace	X	X	< 0,1 mg/l	\$ 850tis. (systém na 30 l/s)	\$ 2/ kg odstraněného kyanidu	min.	Provozovaný. Chemikálie a monitorovací zařízení komerčně dostupné

d) Separáční technologie

Mezi separáčn

í technologie patří adsorpce na aktivní uhlí a membránové procesy.

Aktivní uhl

í je známo také pro účinné odstranění organických látek, anorganických látek a těžkých kovů (Zang a Fu, 1989; Pattanayak a kol., 2000).

Membránové procesy jsou technologií založenou na rozdělení roztoku na dvě části při přechodu membránou. Prostup membránou je způsoben rozdílem tlaků na membráně (Evropská kancelář IPPC, 2003). Membránové technologie dělíme na nanofiltraci a reverzní osmózu. Dělení vychází z průměru pórů. U nanofiltrace je to 0,1 až 0,001 μm a u reverzní osmózy jsou póry $< 0,001 \mu\text{m}$ (Environment Agency (UK), 1997).

e) **Technologie likvidace za použití vysokých teplot**

Kovovo-kyanidové komplexy mohou být odstraňovány hydrolýzou za podmínek vysoké teploty, tlaku, za přístupu kyslíku a v zásaditém prostředí. Touto alkalickou hydrolýzou za vysokých teplot vznikají oxidy kovu, amoniak a mravenčan. Amoniak a mravenčen mohou pak být za podmínek vysokého tlaku a teploty oxidovány až na vodu, oxid uhličitý a dusík. Provoz a realizace jednotky na vysokoteplotní alkalickou hydrolýzu by byl finančně velmi náročný (Gosh a kol, 2006).

Vysokoteplotní alkalická chloridace probíhá na stejných principech jako alkalická chloridace popsaná výše, ale za zvýšené teploty. Používá se k odstranění silných a slabých kovovo-kyanidových komplexů (Wedl a Fulk, 1991). Omezením této čisticí technologie je možnost vzniku vazby kyanidu s jiným kovem během hydrolýzy (Gosh a kol, 2006).

Mezi další vysokoteplotní metody likvidace kyanidů patří spalování (využitelné hlavně u kalů), polysulfidový proces patentovaný Shell Oil Copany (odpadní vody z čištění odplynů) a oxidace vodní parou patentovaná společností Zimpro Inc. (využíváno pro kaly a odpadní vody z chemického průmyslu) a teplotní oxidace, která na rozdíl od vysokoteplotní alkalické hydrolýzy probíhá za neutrálního pH (Gosh a kol, 2006).

3. Metodika

3.1 Analýza technologického procesu

Analýza technologického procesu z hlediska produkce kontaminovaných odpadních vod byla provedena v logickém sledu a technologické návaznosti jednotlivých výrob. Na základě veřejně dostupných dat v informačních systémech ministerstva životního prostředí a údajů poskytnutých provozovatelem byla popsána výrobní technologie jednotlivých výrob a zdrojů odpadních vod s obsahem kyanidů z těchto výrob. Stejným způsobem byly popsány stávající mechanismy čištění odpadních vod.

3.2 Oxidace odpadních vod na chemické čistírně odpadních vod peroxidem vodíku

Ke snížení obsahu kyanidů v odpadních vodách se použila metoda oxidace peroxidem vodíku s použitím modré skalice jako katalyzátoru. Odpadní vody z výroby byly čerpány do reaktoru objemu cca 40 m³. Zde byla upravena hodnota pH na cca 10,0. Úprava byla prováděna pomocí roztoku hydroxidu sodného. Poté byl odebrán vzorek odpadní vody pro kontrolní stanovení koncentrace volných kyanidů (CN_{tox.}). Následně bylo do reaktoru přidáno cca 0,5 kg modré skalice jako katalyzátor. Volba katalyzátoru byla provedena na základě dostupné odborné literatury (Evropská kancelář IPPC, 2007). Hodnota oxidačně redukčního potenciálu, při kterém bylo dosaženo trvalé oxidační prostředí, byla navržena na základě přehledu oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukční potenciálů E_o při teplotě 25 °C (Dušek, 2010). Pro peroxid vodíku je oxidačně redukční potenciál stanoven na 1,78 V. Při stanovení hodnoty byla uvažována možnost dalších oxidovatelných složek odpadních vod, proto byla zvolena hodnota 2 000 mV. Dle údajů sondy oxidačně-redukčního potenciálu byl dávkován roztok peroxidu vodíku. Po trvalém dosažení oxidačního prostředí byla oxidace ukončena. Následně byla provedena zpětná úprava pH na hodnotu 8-9 pomocí kyseliny sírové a proveden odběr vzorků pro analýzu obsahu volných a vázaných kyanidových aniontů v odpadních vod v reaktoru.

Analýza kyanidových aniontů byla prováděna v laboratoři společnosti argentometrickou titrací kyanidů podle Liebiga. Jde o titraci kyanidů odměřeným roztokem dusičnanu stříbrného. Konec titrace nastává v okamžiku vzniku sraženiny kyanidu stříbrného. Po ukončení titrace byla odečtena spotřeba titračního činidla a z množství použitého roztoku dusičnanu stříbrného a koncentrace tohoto roztoku se

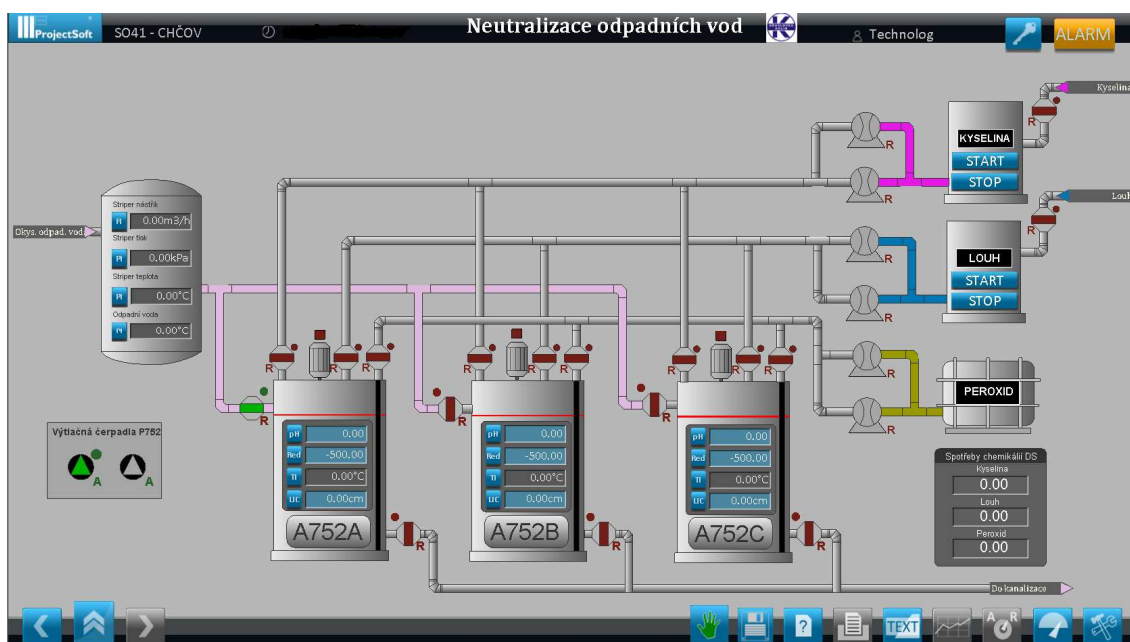
určilo množství spotřebovaného stříbrného kationtu a z toho pak následně vypočetla koncentrace kyanidového aniontu.

Pro titrační stechiometrii platí:

$$n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{CN}^-) \text{ (Baroš a kol., 2004).}$$

Rozbory byly prováděny laboratoří společnosti.

Chod chemické čistírny odpadních vod byl ovládán pomocí řídicího počítače, který je vybaven vizualizačním programem (obr. 9). Na základě vizualizovaných informací o stavu technologie (pH, oxidační prostředí) byl řízen proces detoxikace odpadních vod spouštěním jednotlivých kroků.



Obr. 9: Softwarová vizualizace řízení detoxikace odpadních vod na chemické čistírně odpadních vod.

Měření byla provedena 43krát, cca 2 krát týdně v průběhu měsíců září 2014 až leden 2015. Počet měření byl zvolen vzhledem k počtu měření kvality výstupu na chemické čistírně odpadních vod. Jde o data z měření v průběhu celého kalendářního roku, která byla provedena a poskytnuta při použití chlornanové metody oxidace provozovatelem.

Kvalitativní měření kyanidů byla prováděna pouze na výstupu. Důvodem toho byla dostupnost dat u chlornanové metody pouze na výstupu. Také bylo uvažováno, že

kvalita vstupujících odpadních vod je srovnatelná, jelikož proces technologie výroby kyanidů a kyanovodíku byl stejný, stejně tak kapacita zařízení se nezměnila.

Spotřebu oxidačního činidla bude možné vyhodnotit až na základě dlouhodobějších provozních měření.

Ostatní pomocné materiály byly voleny s ohledem na dlouhodobé zkušenosti z provozem chemické čistírny odpadních vod.

Množství katalyzátoru pro oxidaci peroxidem vodíku bylo stanoveno na základě laboratorních měření společnosti. Z odpadních vod připravených a promíchaných na oxidaci byl odebrán vzorek o objemu 10 litrů. Vzorek byl v laboratoři rozdělen na 20 stejných vzorků o objemu 500 ml a jednotlivé vzorky byly uchovávané za konstantní teploty 40 °C a pH 10. Do každého vzorku bylo přidáno jiné množství modré skalice (v rozsahu 1 g až 0,005 gramu) a poté 1,25 ml 30% peroxidu vodíku. U vzorků byl sledován obsah toxických kyanidových aniontů po 15 minutách v intervalu 1 hodiny. Podle toho zda při přidání peroxidu docházelo ke snižování obsahu kyanidových aniontů v průběhu celého pokusu, bylo určeno množství katalyzátoru nutného k urychlení oxidace. Tato hodnota pak byla prostou trojčlenkou přepočtena na objem reaktoru chemické čistírny odpadních vod. Měření bylo prováděno laboratoří společnosti.

3.3 Vyhodnocení dat

K statistickému vyhodnocení byla použita metoda stanovení mediánu. Podmínky provozních zkoušek byly identické, jediná proměnná bylo kvalitativní složení odpadních vod, které je závislé na probíhající výrobě. Jelikož, ale jde o porovnání použití různých oxidačních činidel a vstupní data jsou známa pouze pro použití peroxidu vodíku a také proto, že data byla sbírána ve velkém časovém rozptylu (kalendářní rok u chloridu vápenatého a 6 měsíců u peroxidu vodíku), lze kvalitu vstupních odpadních vod vnímat z kvalitativního hlediska shodně. Proto byly výsledky statisticky vyhodnoceny pomocí minima, horního kvartilu, mediánu a dolního kvartilu. Statistická data byla zpracována pomocí softwaru Excel 2013, ve kterém byly také vytvořeny grafy. K jednotlivým výpočtům byly použity funkce softwaru Excel.

4. Charakteristika stávajícího stavu

4.1 Charakterizace odpadních vod v Lučebních závodech Draslovka

a.s. Kolín

Lučební závody Draslovka a.s. Kolín (dále LZD, obr. 10) jsou producentem několika typů odpadních vod.



Obr. 10 Pohled na Lučební závody Draslovka a.s. Kolín (URL 4).

4.1.1 Vody ze stavebně-sanačního čerpání

Společnost patří k jedněm z mnoha podniků, u kterých byla při privatizaci uzavřena ekologická smlouva. V rámci řešení starých ekologických zátěží byla v areálu vybudována podzemní těsnicí stěna, k zamezení šíření kontaminačního mraku směrem k jímacímu území Tři dvory. Současně je prováděno stavebně-sanační čerpání. Vydátnost čerpání je řízena nastavenou úrovní hladiny (hladinových spínačů). Celkové maximální povolené množství je podle integrovaného povolení 6 l/s, 520 m³/den, 15 500 m³/měsíc, 186 000 m³/rok.

Jednotlivé vrty je možno dle jejich charakteru rozdělit do dvou základních významně diferencovaných skupin:

- a) vody z okrajových částí podzemní těsnicí stěny s poměrně nízkou koncentrací kyanidového aniontu. Jde o vrty D6N, D5N, D 18W, St3, St4, D 17W, D3W, D4,

DR21W, záložní objekt D22W, studny Čerčanka a Z21. Tyto vody nejsou významným zdrojem kyanidových aniontů. Koncentrace amonných kationtů jsou podle údajů provozovatele za rok 2014 cca 60 mg/l. Vyčerpaná voda z těchto vrtů je bez dalšího čištění vypouštěna do areálové kanalizace a následně do recipientu Labe.

- b) vody z centrální části stěny, zatížené vysokou solností, vysokým obsahem amonných kationtů, kyanidů a zvýšeným podílem organických látek. Jde o vrty D 8 a DR 20. Tyto vody jsou čištěny na chemické čistírně odpadních vod.

4.1.2 Vody splaškové

Splaškové vody a část dešťových vod jsou vedeny na biologickou čistírnu odpadních vod a po přečištění vypouštěny do areálové kanalizace a poté s ostatními odpadními vodami do recipientu Labe. Splaškové vody nejsou zdrojem kyanidů.

4.1.3 Odpadní vody z výrob

V areálu LZD jsou provozovány tyto výroby:

- výroba kyanovodíku
- výroba kyanidu sodného a draselného
- výroba difenylguanidinu
- výroba etylendinitrilu
- výroba disapolu
- výroba retacelu
- výroba solakrylu
- výroba syntronů
- výroba Uraganu D2
- a výroba malošaržovitých chemických specialit

Z hlediska kontaminace odpadních vod kyanidy jsou zdroji výroba kyanovodíku, výroba kyanidů alkalických kovů a výroba difenylguanidinu. Ostatní výroby jsou buď

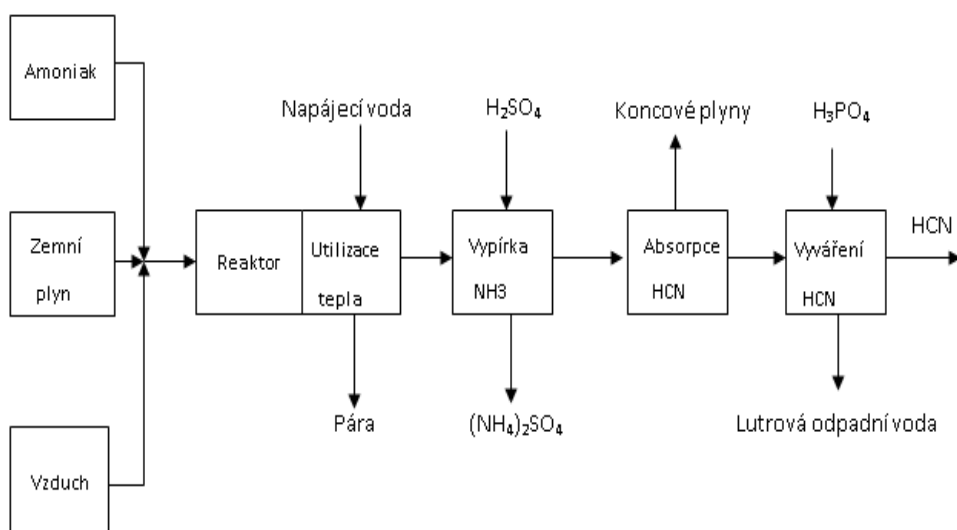
bezodpadové (výroba Uraganu D2) nebo dlouhodobě mimo provoz (výroba etylendinitrilu) nebo nejde o výroby na bázi kyanidové chemie.

Výroba kyanovodíku

Jako technologie výroby kyanovodíku je v LZD používána Andrussova ammoxidace metanu. Jde o reakci amoniaku s metanem za přístupu kyslíku, při které vzniká kyanovodík a voda (obr. 11). Zdrojem odpadních vod s obsahem kyanidů z této výroby tedy jsou:

- absorpční vody (lutrové vody). Jde o přebytečnou vodu po absorpci. Její množství je dáno technologických procesem, tedy množstvím vyrobeného kyanovodíku. Jde o vody obsahující kyanovodík.
- vody z oplachů zařízení. Jde o vody vznikající při opravách a údržbě čpavkové pračky a stripování síranových louhů, u kterých jsou zásadním znečištěním síranové a amonné kationty a částečně kyanidové anionty. Vody z oplachů zařízení vznikají také při opravách a údržbě absorpce a rektifikace kyanovodíku. V tomto případě jsou zásadním znečištěním kyanidové a fosforečné anionty a částečně amonné kationty. Množství těchto vod je proměnlivé, závislé na četnosti oprav a údržby.

Odpadní vody s obsahem kyanidů z výroby kyanovodíku jsou vždy čišťeny na chemické čistírně odpadních vod.



Obr. 11 Proudové schéma výroby kyanovodíku.

Výroba kyanidů

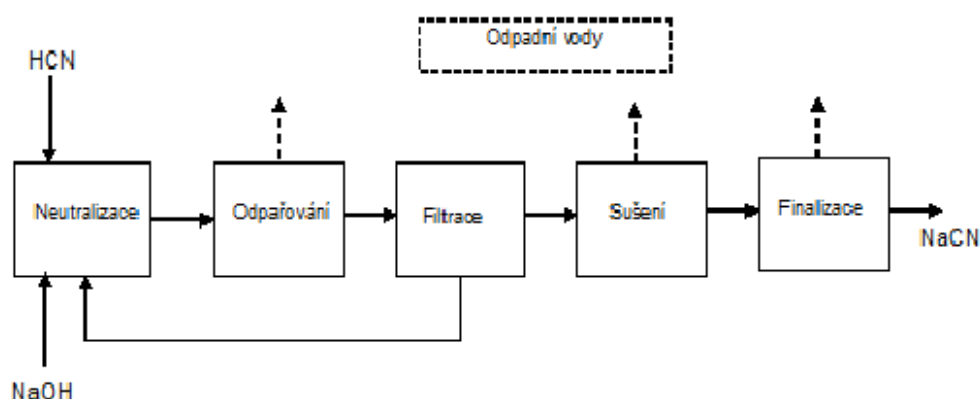
Výrobní postup kyanidu sodného a draselného se skládá z těchto kroků:

- neutralizace,
- zahušťování,
- odstředování,
- sušení, finalizace a čištění odplynů z odsávání kyanidového prachu (obr. 12).

Odpadní voda vzniká při neutralizaci a krystalizaci. Zdrojem odpadních vod s obsahem kyanidů jsou:

- brýdové vody neboli kondenzát. Jejich množství vyplývá z hmotnostní bilance výrobního procesu a jsou znečištěny kyanidem sodným nebo draselným podle aktuální výroby. Rovněž jsou tyto odpadní vody znečištěny amoniakem.
- oplachové vody, které vznikají během odstávek z důvodu oprav nebo údržby. Množství a jejich složení je velmi proměnlivé. Vždy obsahují kyanidy alkalických kovů.
- vody z Venturiho praček a alkalických praček. Jejich množství je dáno četností výměny jejich náplně. Složení je vodný roztok kyanidů alkalických kovů.

Odpadní vody obsahují hlavně volný kyanid. Veškeré odpadní vody s obsahem kyanidů jsou čištěny na chemické čistírně odpadních vod.



Obr. 12: Proudové schéma výroby kyanidů.

Výroba difenylguanidinu

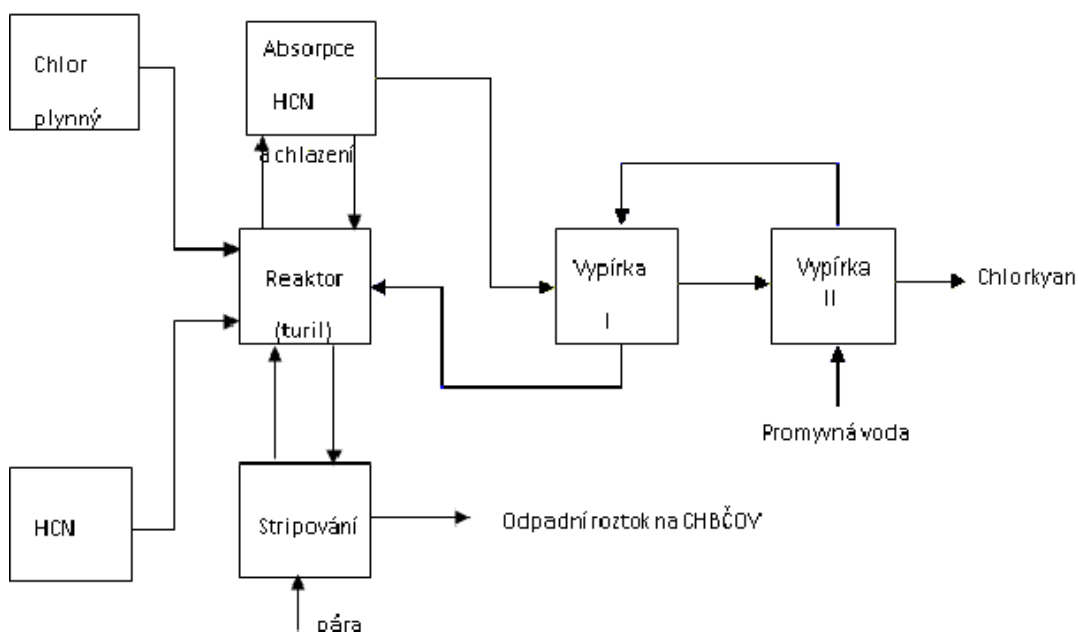
Výroba difenylguanidinu se skládá ze dvou procesů:

- výroby difenylguanidinu hydrochloridu
- a následné výroby difenylguanidinu z tohoto hydrochloridu.

a) Výroba difenylguanidinu hydrochloridu

Difenylguanidin hydrochlorid je vyráběn zaváděním plynného chlorkyanu do anilinu. Plynný chlorkyan je vyráběn reakcí plynného chloru a kyanovodíkem (obr. 13). Výrobou chlorkyanu se z hlediska produkce odpadních vod není v této práci třeba zabývat, jelikož se všechny vrací zpět do výrobního procesu. Při výrobě difenylguanidinu hydrochloridu vznikají tyto odpadní vody s obsahem kyanidů:

- odpadní vody z vývěv. Tyto odpadní vody obsahují kyanovodík a anilín.
- oplachové vody. Jejich množství a složení je velmi proměnlivé v závislosti na prováděných opravách a údržbě. Dominantním znečištěním těchto odpadních vod je anilin a v menší míře kyanidové anionty.



Obr. 13: Proudové schéma výroby chlorkyanu.

b) Výroba difenylguanidinu

Difenylguanidin je vyráběn hydrolýzou difenylguanidinu hydrochloridu z vodného roztoku pomocí hydroxidu sodného.

Zdrojem odpadních vod jsou vody z odstředivek, tedy matečné louhy po filtraci suspenze difenylguanidinu. Tyto odpadní vody jsou roztokem anilinu, chloridu sodného, difenylguanidinu a amonných a kyanidových aniontů.

Dalším zdrojem odpadních vod s obsahem kyanidů jsou oplachové vody, jejichž kvalita je proměnlivá. Zdrojem jsou údržba a opravy zařízení. Zásadní je znečištění anilinem, difenylguanidinem, chloridem sodným a částečně také amonnými a kyanidovými anionty.

Veškeré vody produkované celým procesem výroby difenylguanidinu jsou vedeny na chemicko-biologickou čistírnu odpadních vod.

5.1. Stávající systém čištění odpadních vod

Čištění odpadních vod ve společnosti je prováděno podle kvality odpadních vod na biologické čistírně odpadních vod, chemicko-biologické čistírně odpadních vod, chemické čistírně odpadních vod a detoxikačních jamách.

4.1.4 Biologická čistírna odpadních vod

Jde o biologickou aktivační čistírnu s nízkozátěžovou směšovací aktivací, s aerobní stabilizací kalu, bez primární sedimentace. Přečištěné vody jsou z ní vypouštěny do areálové kanalizace a odvedeny do recipientu Labe. Jelikož jde jen o splaškové vody a část dešťových vod z administrativní části areálu, nejsou tyto vody zdrojem kyanidů a dále se v této práci touto čistírnou nebude zabýváno.

4.1.5 Chemicko-biologická čistírna odpadních vod

Jde o kombinovanou chemicko-biologickou čistírnu. Biologické detoxikaci je předřazeno fyzikálně-chemické předčištění. Předčištění odpadních vod je zajištěno stripováním vodní parou na náplňové koloně, následuje dvoustupňová neutralizace směsi jednotlivých proudů odpadních vod a biologický stupeň je tvořen dvěma bioreaktory a dosazovací nádrží (obr. 14).

a) Neutralizace odpadních vod

Odpadní vody jsou čerpány do neutralizačního reaktoru tak, aby jednotlivé průtoky odpovídaly průměrné produkci odpadních vod z jednotlivých výrobních jednotek. Neutralizace probíhá ve dvou sériově řazených míchaných reaktorech. K neutralizaci se využívá 40%-ní vodný roztok hydroxidu sodného. Hydroxid sodný je dávkován čerpadly na základě údajů z pH-metrů. Zpracované vody jsou dále vedeny na biologické čištění.

b) Biologická detoxikace

K čištění odpadních vod je využívána technologie čištění s pevným nosičem biomasy, který se pohybuje v reaktoru ve fluidní vrstvě, což zajišťuje hustota použitého materiálu nosiče. To usnadňuje udržení kultury mikroorganismů s dlouhou adaptační dobou, které jsou v biologickém stupni čištění odpadních vod ve společnosti využívány (Dvořák a kol., 2013).

Bioreaktory jsou dvě kruhové betonové nádrže vyložené ochranou folií. Bioreaktory jsou z 25 % objemu nádrží vyplněny pevnými nosiči.

Pro inokulaci bioreaktorů je použita cíleně selektovaná kultura mikroorganismu rodu *Rhodococcus* s dostatečným biodegradačním potenciálem ke kyanidům, organickým nitrilům, anilinu a acetonu, které jsou obsaženy v odpadních vodách.

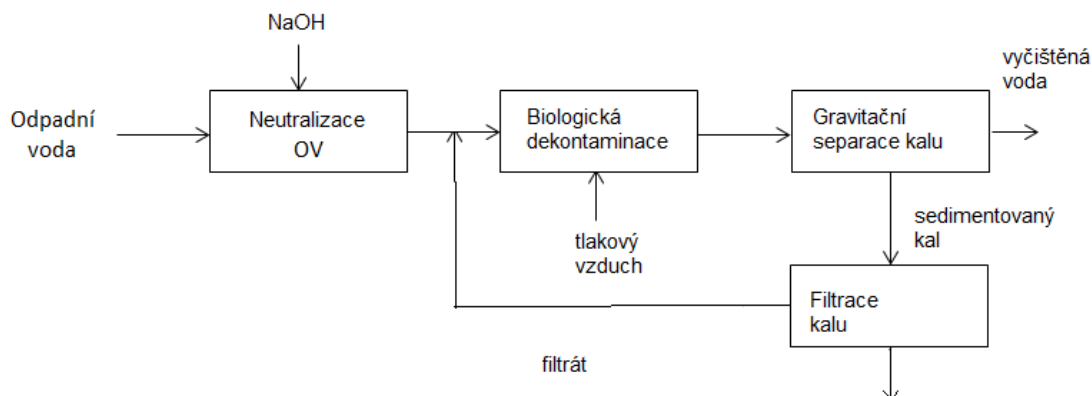
Potřebné množství vzduchu je zajištěno dmychadly a nezávislým přívodem vzduchu potrubím. Otáčky dmychadel jsou řízeny na základě hodnot rozpuštěného kyslíku v aktivačních nádržích.

Vyčištěná voda s příměsí kalu je z bioreaktoru vedena přes gravitační filtr do dosazovací nádrže. Odsedimentovaný kal je z dosazovací nádrže průběžně odčerpáván na vstup do bioreaktorů, přebytečný kal je pravidelně přečerpáván do nádrže kalu.

c) Filtrace kalů

V případě, že je kal v nádrži nedostatečně koncentrovaný, tedy pod 1 % hm. sušiny, je provedena dodatečná sedimentace a vyčeřená voda vedena zpět do bioreaktorů. Z nádrže kalů jsou kaly čerpány do tlakového filtru. Filtrát z kalolisu je sbírán do sběrné nádrže a pravidelně přečerpáván do bioreaktorů. Kaly jsou skladovány jako odpad

a dále předávány k likvidaci oprávněné osobě v souladu s platnými právními předpisy na úseku odpadového hospodářství.



Obr. 14: Blokové schéma CHBČOV.

Monitoring:

Celkové kyanidy v odpadních vodách z chemicko-biologické čistírny odpadních vod jsou sledovány s četností jedenkrát měsíčně, laboratoří společnosti. Odebírané vzorky jsou dvouhodinové směsné získané sléváním objemově stejných dílčích vzorků v intervalu 15 minut. Do roku 2009 byl integrovaným povolením stanoven emisní limit pro celkové kyanidy na odtoku z čistírny na hodnotu 10 mg/l, celkové množství vypouštěných odpadních vod z chemicko-biologické čistírny odpadních vod je stanoveno na hodnotu 62 780 m³/rok. V dalších letech již nebylo sledování kvality odpadních vod na výstupu z chemicko-biologické čistírny integrovaným povolením požadováno. Z veřejně dostupných údajů a dat provozovatele byl integrovaným povolením stanovený emisní limit plněn. Tedy čištění odpadních vod na biologicko-chemické čistírně je účinné.

4.1.6 Chemická čistírna odpadních vod

Chemická čistírna odpadních vod slouží ke zpracování odpadních vod z výroby kyanovodíku a kyanidů chlornanovou metodou. Chemická čistírna odpadních vod slouží k odvodu odpadních vod z výroby kyanovodíku a alkalických kyanidů.

Odpadní vody ze sanačních vrtů, které nesplňují sanační limity a dále odpadní vody z výroby kyanidů a kyanovodíku, jsou shromažďovány v nádržích. Z těchto nádrží jsou čerpány do reaktoru, kde jsou homogenizovány, upraveny kyselinou sírovou a čerpány

do stripovací kolony, kde jsou stripováním parou zbaveny převážné části HCN, který je vrácen zpět do procesu výroby kyanovodíku. Odstripovaná voda je po ochlazení čerpána do detoxikační nádrže, kde se zalkalizuje hydroxidem sodným. Odstranění zbytkových kyanidových aniontů se provádí přidávkem detoxikačního činidla tzv. chlornanovou metodou.

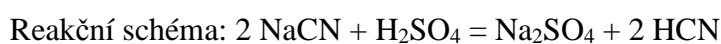
Po provedené detoxikaci a kontrole obsahu CN^- je odpadní voda vypuštěna do jímky detoxikované vody. Z jímky je upravená voda čerpána do podnikové kanalizace.

Úprava odpadních vod na chemické čistírně odpadních vod se skládá z následujících procesů (obr. 15):

a) Shromažďování odpadních vod v zásobnících

b) Okyselení odpadních vod

Ze zásobních nádrží jsou odpadní vody potrubím vedeny do reaktoru. V tomto reaktoru dochází k úpravě pH a to dávkováním kyseliny sírové.



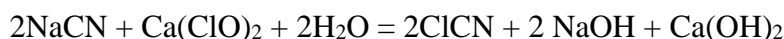
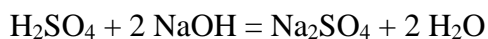
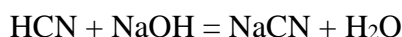
c) Stripování

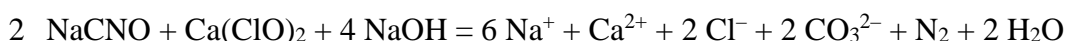
Kondenzát ze stripovací kolony obsahující 1–10 % HCN je odváděn zpět do výroby k dalšímu využití, vystripovaná voda s obsahem max. 10 mg HCN/l se po ochlazení čerpá do detoxikační nádrže.

d) Detoxikace – alkalizace, chlorace, neutralizace

Vystripované odpadní vody jsou za míchání upravovány roztokem hydroxidu sodného na požadovanou hodnotu pH 11, zbytkové kyanidy jsou odstraňovány reakcí s chlornanem vápenatým. K redukci přebytku chlornanu je využíván siřičitan sodný. Kyselá odpadní vody jsou následně neutralizovány kyselinou sírovou na pH 6 – 8,5.

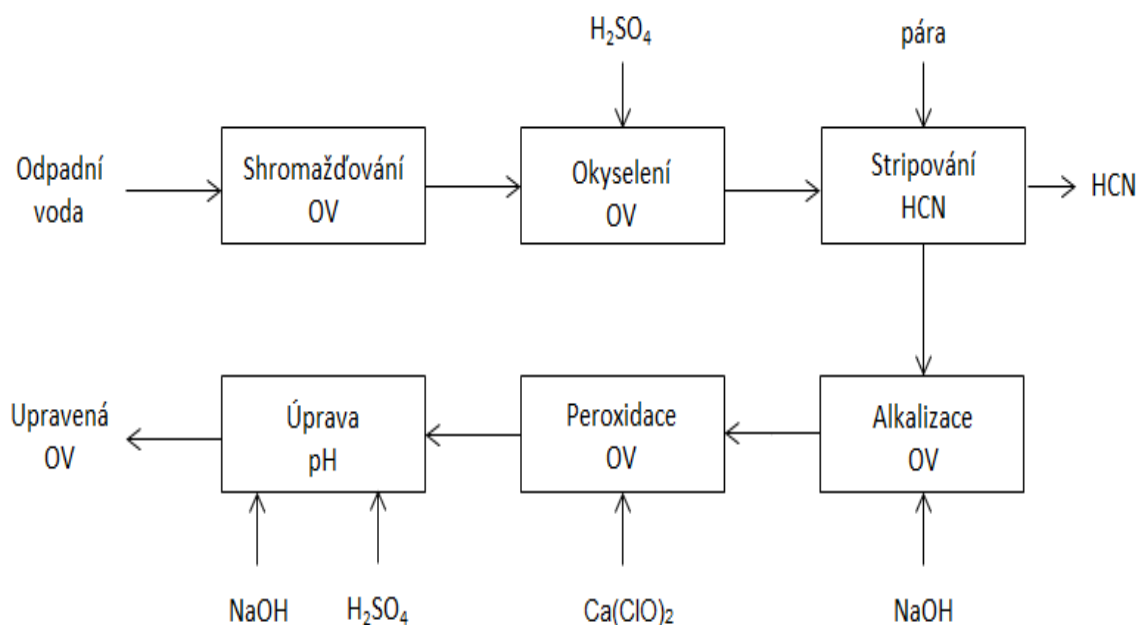
Probíhající reakce:





e) Ředění detoxikovaných vod, sedimentace

Po kompletní analýze je detoxikovaná neutralizovaná voda vedena do betonové jímky, kde se mísí s vodami z recirkulace chladicího okruhu. Z jímky jsou odpadní vody čerpány do usazovací nádrže. Odsazená voda odtéká do podnikové kanalizace.



Obr. 15: Blokové schéma čištění odpadních vod na CHCOV.

Monitoring:

Celkové kyanidy na odtoku z chemické čistírny odpadních vod jsou sledovány s četností jedenkrát měsíčně, laboratoří společnosti. Pro sledování jakosti jsou odebírány dvouhodinové směsné vzorky, získané sléváním objemově stejných dílčích vzorků v intervalu 15 minut.

Emisní limit, který byl integrovaným povolením nastaven do roku 2009, pro celkové kyanidy v odpadních vodách z chemické čistírny odpadních vod byl stanoven na hodnotu 7 mg/l. Maximální množství odpadních vod z chemické čistírny odpadních vod je povoleno na maximální hodnotě 54 750 m³/rok. V dalších letech již nebylo sledování kvality odpadních vod na výstupu z chemické čistírny odpadních vod integrovaným povolením požadováno. Z veřejně dostupných údajů a dat provozovatele

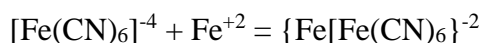
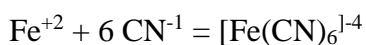
byl integrovaným povolení stanovený emisní limit plněn. Tedy čištění odpadních vod na biologicko-chemické čistírně je účinné.

4.1.7 Detoxikační jámy

ČOV pro detoxikaci odpadních vod – detoxikační jámy – čistící zařízení pro OV z výroby DPG i dalších finalizačních výrob kyanové chemie.

Odpadní voda obsahující cca 300 až 10000 mg CN⁻/l se v jímkách shromažďuje, promíchává stlačeným vzduchem a zalkalizuje hydroxidem sodným a přídatkem roztoku železnaté soli (30% roztok chloridu železnatého). Kyanidové sloučeniny ve vodě obsažené se převedou za míchání vzduchem na berlínskou modř. Na kalolisu se pak zbavuje vody, vyčištěná voda se čerpá přes pískové filtry do kanalizace. Přívody odpadních vod do jímek jsou osazeny uzavíracími ventily a bezpřírubovými klapkami ovládanými plováky, které při dosažení max. hladiny uzavírají přítok do příslušné jámky.

Reakcí železnaté soli s kyanidy při pH 8 až 8,5 vzniká komplexní sloučenina podle reakčního schématu:



Vzniklá smíšená sůl v podobě bílé až šedozelené sedliny se vzdušným kyslíkem rychle oxiduje a mění se v modř. Oxidací prováděnou vzduchem vzniká směsný produkt, označovaný jako surová berlínská modř o složení Fe₄Fe(CN)₆ a hydroxidy železa. Sraženina berlínské modře vypadne ve formě modrých vloček, které pozvolna sedimentují.

Usazená berlínská modř se na kalolisu zbavuje vody a tuhá hmota je předávána oprávněné osobě k odvozu jako nebezpečný odpad.

Technologický postup se sestává z následujících operací:

a) Napouštění detoxikačních jam

Každá z jam je vybavena dvěma čidly hladiny proti přeplnění jámy. Při dosažení hladiny 25 cm pod okrajem jámy se spouští akustická signalizace na panelu.

b) Čerpání louhu sodného

Louh je čerpán z výroby kyanidů do odměrky (nádrže) o objemu 3 m³, k odměření množství louhu se používá monžík objemu 500 l, opatřený skleněným stavoznakem.

c) Neutralizace odpadní vody a srážení berlínské modře

Obsah jímek se upraví louhem na pH 7 – 8,5 za míchání stlačeným vzduchem, podle analýzou stanoveného obsahu kyanidů se přidá odpovídající množství louhu a železnaté soli, obsah jímek se promíchává předepsanou dobu tlakovým vzduchem.

d) Čerpání a filtrace upravené vody

Vyčištěná voda se čerpá podle stanoveného postupu přes pískové filtry do kanalizace. Do kanalizační sítě je povoleno čerpat po sedimentaci kalu pouze vyhovující upravenou vodu (obsah kyanidů nesmí překročit limit). Jakost vody je stanovována před čerpáním z každé jímky a ze vzorků ze vzorkovacího ventilu za pískovým filtrem.

e) Praní pískových filtrů a výměna náplně

Při nárůstu tlaku čerpané vody jsou zanesené filtry čištěny protiproudě užitkovou vodou, která je čerpána zpět do detoxikační jímky. Výměna náplně probíhá obvykle v průběhu výrobní zarážky nebo podle stavu filtru.

f) Odkalování jam a likvidace kalu

Odkalování jímek je prováděno podle potřeby po sedimentaci a vyčerpání upravené vody. Voda s kalem se z jímek nasaje a tlakovým vzduchem se vytlačuje přes kalolis do potrubí, kterým se vrací do detoxikačních jímek. Odfiltrovaný kal z kalolisu odváží firma oprávněná k nakládání s nebezpečnými odpady.

5. Výsledky

5.1 Možnosti snížení obsahu kyanidů ve vodách ze stavebně-sanačního čerpání

Odpadní vody ze stavebně-sanačního čerpání z vrtů D 8 a DR 20 jsou likvidovány na chemické čistírně odpadních vod. Ostatní vody jsou vypouštěny do areálové kanalizace. Snížení obsahu kyanidů ze stavebně-sanačního čerpání je řešeno úpravou technologie čištění odpadních vod na chemické čistírně odpadních vod. Ostatní vrty nejsou významným zdrojem kyanidů. Lze uvažovat o využití vod ze zdroje Čerčanka jako chladících vod na chemicko-biologické čistírně. Odpadní vody by tedy na rozdíl od současnosti byly čištěny. Stávající dopravní infrastruktury by toto využití umožnila. Vody čerpané ze zdroje Čerčanka jsou samostatně zaústěny do vnitropodnikové kanalizace. Bylo by tedy možné v bodě, kde se tato větev kanalizace směšuje s ostatními větvemi umožnit vedení vod buď dále do vnitropodnikové kanalizace, nebo na bioreaktory chemicko-biologické čistírny odpadních vod. Využití čerpaných podzemních vod na chlazení bioreaktorů by se řídilo potřebou tohoto chlazení v závislosti na okolní teplotě. Tyto odpadní vody by nahradily povrchové vody, které se v současnosti k tomuto chlazení využívají.

Náklady na pořízení strojního vybavení, tedy čerpadla, klapky umožňující změnu vedení vod (buď dále do kanalizace, nebo na bioreaktory) a na potrubí, které by bylo vedeno po stávajících potrubních mostech lze odhadnout na základě cen typových aparátů a plastových potrubí na cca 450 000 Kč.

5.2 Možností snížení znečištění odpadních vod z CHBČOV

Odpadní vody odcházející z chemicko-biologické čistírny odpadních vod lze z hlediska zbytkových kyanidových aniontů řešit výstavbou nové chemické čistírny odpadních vod fungující na principu oxidace kyanidových aniontů peroxidem vodíku. Využití stávající chemické čistírny odpadních vod není možné z hlediska kapacitního. Výstavba nové chemické čistírny odpadních vod je ale velmi investičně náročná.

Investiční náklady na strojní zařízení v případě výstavby nové chemické čistírny odpadních vod lze odhadnout na základě cen nerezových aparátů, cen typových zařízení (čerpadla, míchadla) a nákladů na plastové a kovové nádrže (tab. 5). Celkové náklady

na strojní zařízení lze odhadnout ve výši cca 4 000 000 Kč. Množství a rozměry strojního zařízení vycházejí ze strojního zařízení stávající chemické čistírny odpadních vod. K nákladům na strojní zařízení je třeba ještě připočíst náklady na montáž, stavební část, projektové a inženýrské práce, potrubí a další náklady. Celková hodnota nutné investice by tedy byla vícenásobně vyšší. Také je nutné uvažovat s provozními náklady nové čistírny nejen na suroviny, ale i lidské zdroje. Proto je zřejmé, že v tomto případě náklady významně převyšují případné přínosy této investice.

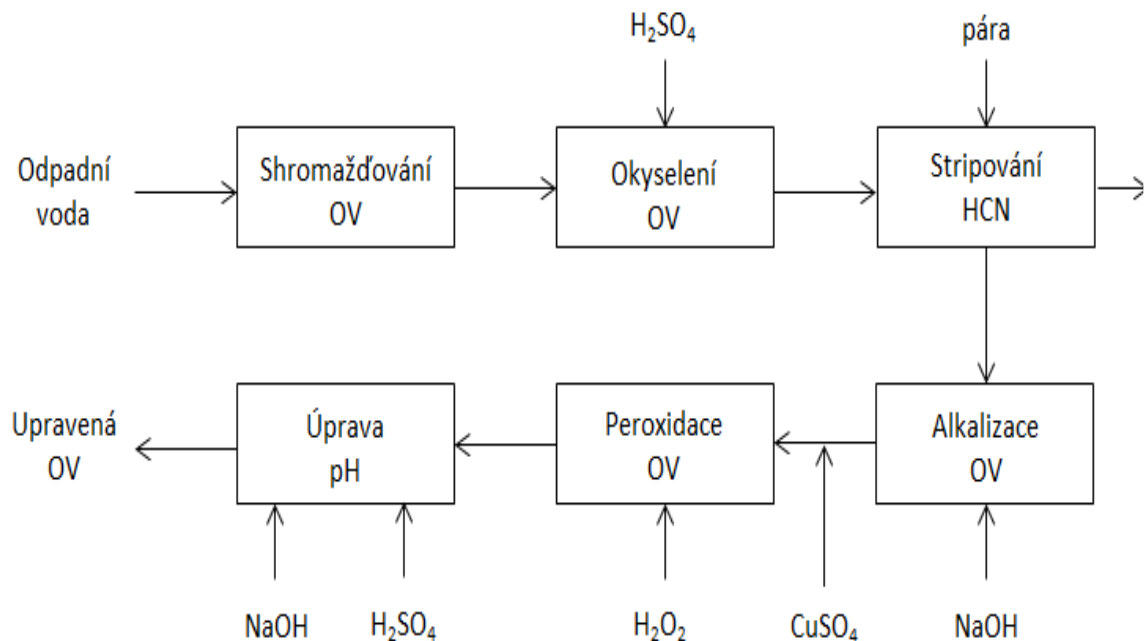
Tab. 5: Soupis strojů a zařízení

č.	Zařízení	ks	Popis
A1	Retenční nádrž	1	100 m ³ plast (nátěr)
A2	Nádrž NaOH	1	3 m ³ , plast
A3	Nádrž kyseliny sírové	1	2 m ³ , plast
A4	Nádrž peroxidu	1	5 m ³ , plast
R1	Reaktor	3	40 m ³ , plast (nátěr), míchadlo
P1	Dopravní čerpadlo	1+1	Q= 6 l/s
P2	Čerpadlo NaOH	1+1	Q= 200 l/hod
P3	Čerpadlo kyseliny sírové	1+1	Q=200 l/hod.
P4	Čerpadlo peroxidu	1+1	Q=500 l/s
P5	Čerpadlo katalyzátoru	1+1	Q= 20 l/hod
P6	Expediční čerpadlo	1+1	Q= 6 l/s

5.3 Využití peroxidu vodíku na CHČOV

Návrh na odstranění zbytkových kyanidových aniontů na chemické čistírně odpadních vod je založen na oxidace peroxidem vodíku místo stávajícího chlornanu vápenatého (obr. 16).

Reakci je možné katalyzovat pomocí katalyzátoru jako je rozpustná měď, vanad, wolfram nebo stříbro v koncentracích 5 až 50 mg/l. Oxidace vyžaduje 1,26 kg H₂O₂ na kilogram kyanidu (Du Pont, 1971).



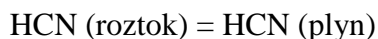
Obr. 16: Blokové schéma čištění odpadních vod na CHČOV.

Reakční schéma:

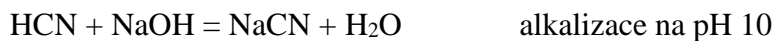
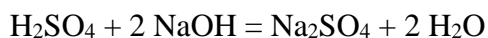
Okyselení:



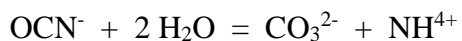
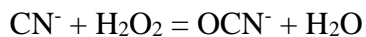
Stripování:



Úprava pH:



Oxidace peroxidem:



Reakce probíhá za přítomnosti katalyzátoru (modré skalice).

Po provedené detoxikaci a kontrole obsahu kyanidových aniontů je odpadní voda vypuštěna do jímky detoxikované vody. Z jímky je upravená voda čerpána do

podnikové kanalizace. V upravených odpadních vodách byly sledovány dva ukazatele: volné kyanidy ($CN_{tox.}$) a celkové kyanidy ($CN_{celk.}$). Výsledky jsou uvedeny v tab. 6 a 7 (v příloze č. 1).

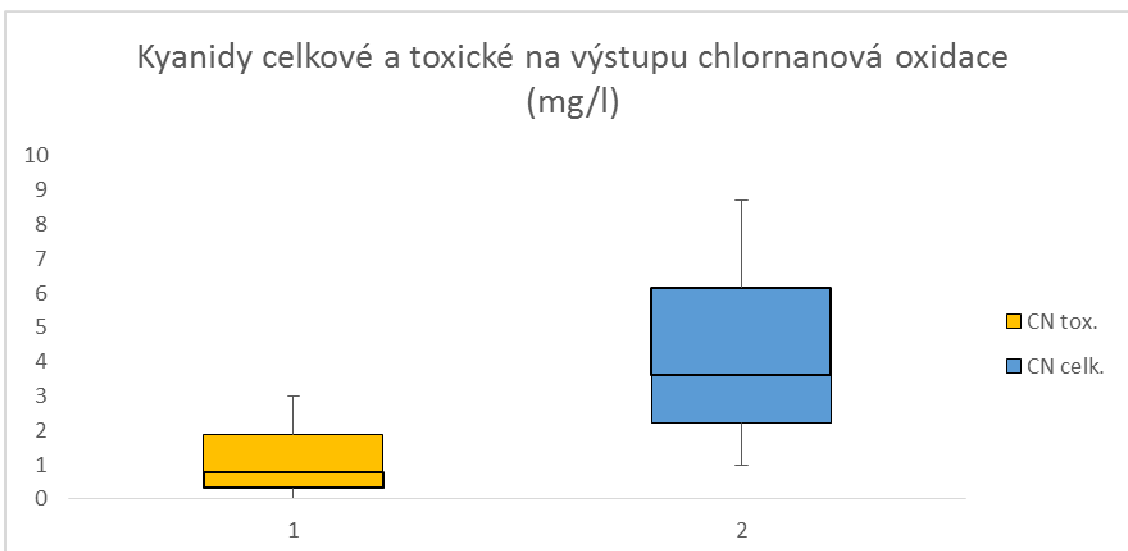
Pomocnými látkami jsou:

- louh sodný s koncentrací cca 50 % hmotnostních. Je použit pro úpravu hodnoty pH,
- kyselina sírová technická 92 %, použitá pro zpětnou neutralizaci detoxikovaných vod před vypouštěním,
- roztok H_2O_2 30%-ní pro oxidaci organických látek v odpadních vodách,
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ jako katalyzátor oxidace.

Tabulka 8 shrnuje statistická data pro kvalitu upravených odpadních vod s použitím chlornanu vápenatého. Graficky jsou tyto data znázorněna na obr. 17.

Tab. 8: Vypočtené statistické hodnoty pro kyanidy na výstupu pro oxidaci chlornanem vápenatým.

	CN ⁻	
	toxický	celkový
	mg/l	mg/l
medián	0,79	3,62
průměr	1,46	4,51
minimum	0,02	1,00
maximum	6,33	13,92
počet	43	43
horní kvartil	0,32	2,23
dolní kvartil	1,89	6,17



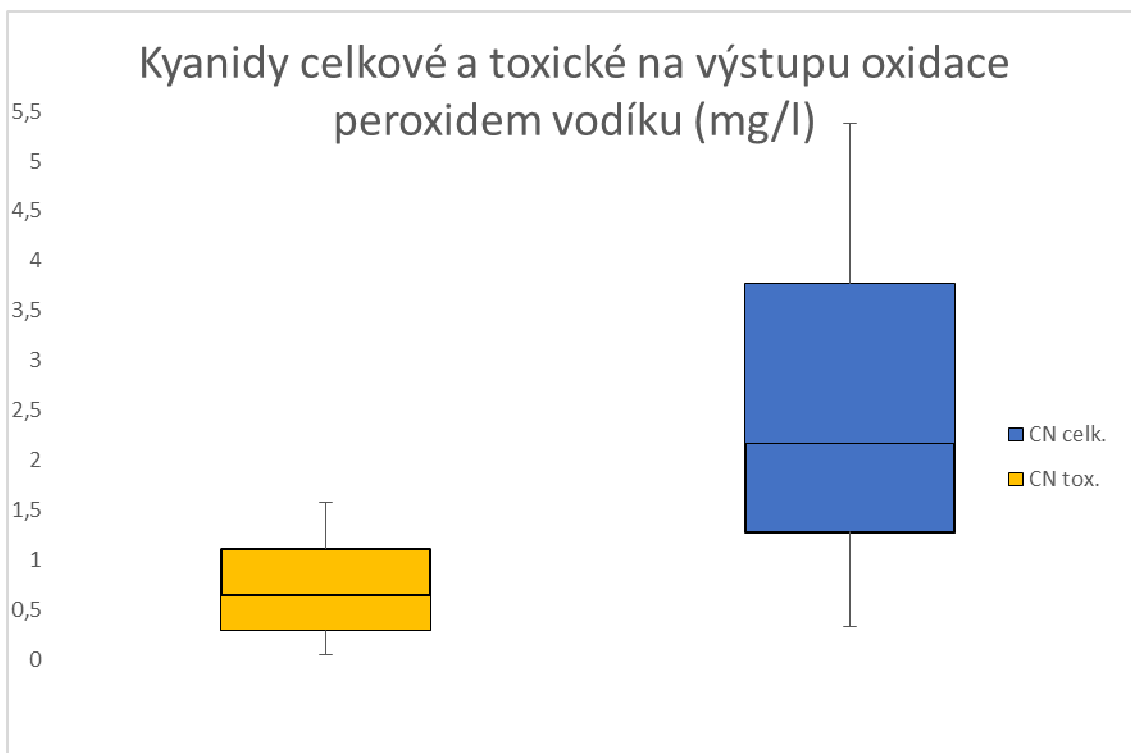
Obr. 17: Grafické znázornění statistických dat na výstupu z chlornanové oxidace.

Tabulka 9 shrnuje statistická data pro kvalitu upravených odpadních vod s použitím peroxidu vodíku. Graficky jsou tyto data znázorněna na obr. 18.

Tab. 9: Statistické hodnoty pro kyanidy na výstupu pro oxidaci peroxidem vodíku.

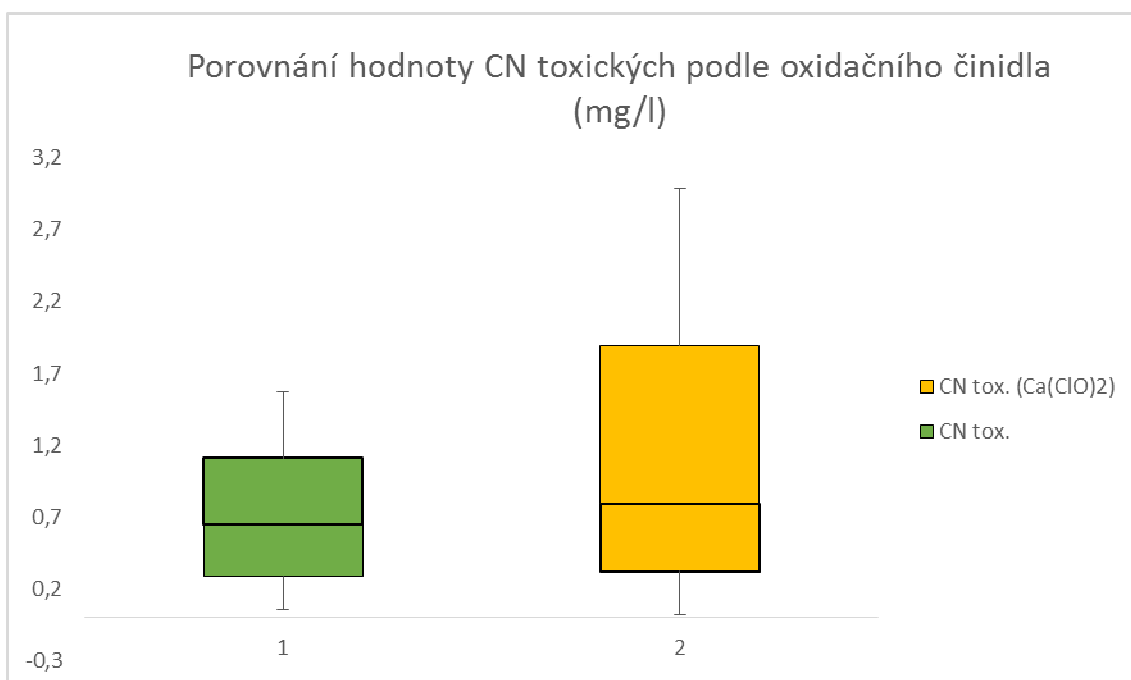
	CN ⁻	
	toxický	celkový
	mg/l	mg/l
medián	0,62	2,17
průměr	0,77	3,08
minimum	0,05	0,33
maximum	2,45	9,03
počet měření	43	43
horní kvartil	0,285	1,28
dolní kvartil	1,11	3,775

Vstupující znečištění CN⁻ toxických je v mediánu 1967 mg/l. Účinnost čištění je tedy více než 99 %.

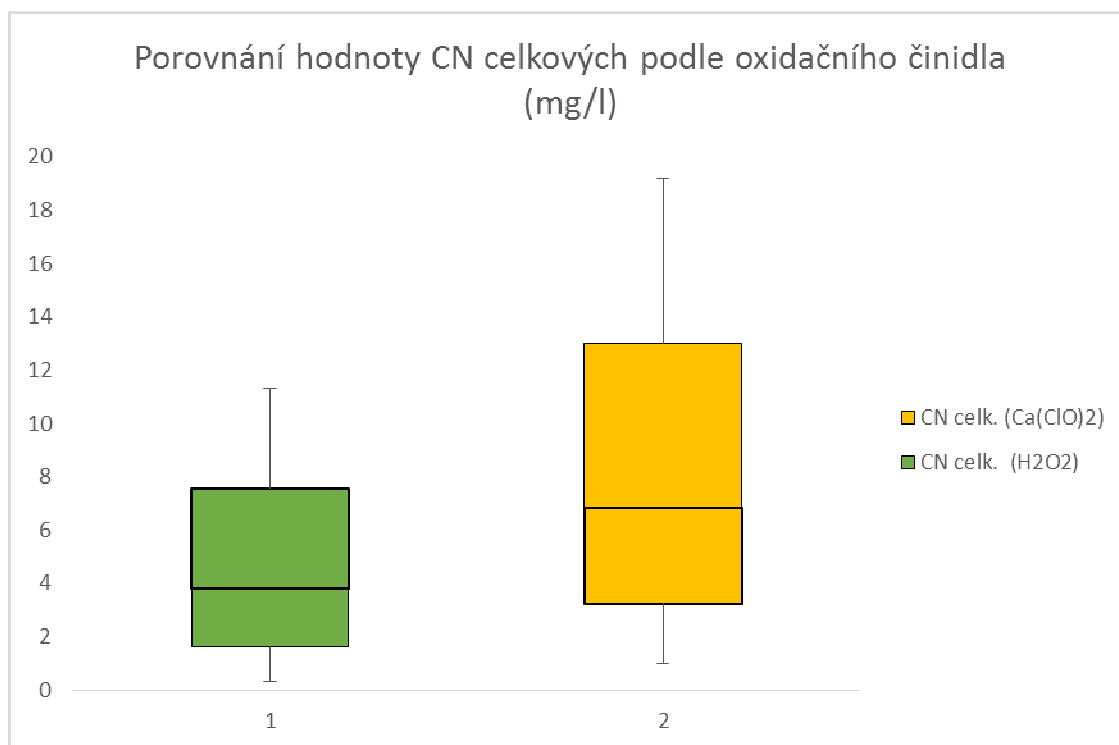


Obr. 18: Grafické znázornění statistických dat na výstupu při oxidaci peroxidem vodíku.

Na obr. 19 a 20 jsou pomocí grafů zobrazena porovnání výsledků pro jednotlivá oxidační činidla a to pro volné kyanidy ($CN_{tox.}$) a celkové kyanidy ($CN_{celk.}$). Z grafů (obr. 19 a 20) je zřejmé, že použití peroxidu vodíku jako oxidačního činidla namísto chlornanu vápenatého, je účinnější metodou čištění odpadních vod z hlediska odstranění kyanidových aniontů.



Obr. 19: Porovnání hodnot CN^- toxických podle oxidačního činidla.



Obr. 20: Porovnání hodnot CN^- celkových podle oxidačního činidla.

6. Diskuze

6.1 Možnosti snížení obsahu kyanidů ve vodách ze stavebně-sanačního čerpání

Bylo navrženo využití čerpaných vod ze zdroje Čerčanka na chlazení bioreaktorů chemicko-biologické čistírny. Tím by v současnosti nečištěné odpadní vody procházely čistícím procesem. Vzhledem k nízké koncentraci kyanidových aniontů (podle interních údajů společnosti jde o hodnotu cca 0,14 mg/l v dlouhodobém průměru) v těchto vodách nejde v tomto případě uvažovat o tomto opatření jako o opatření ke snižování koncentrace kyanidů. Vzhledem ke kvalitě a kvantitě odpadních vod odcházejících z chemicko-biologické čistírny by se toto snížení na výsledné kvalitě odpadních vod pravděpodobně neprojevovalo. Průměrná vydatnost Čerčanky je podle údajů provozovatele 1,7 l/s, ročně jde o cca 55 000 m³. Výsledkem tohoto opatření by tedy bylo snížení celkového množství odpadních vod na vstupu do recipientu, jelikož by nebylo nutné používat jako chladicí vodu pro bioreaktory povrchovou vodu. Zároveň by s využitím stávající infrastruktury nešlo o investičně příliš nákladné opatření, jak je uvedeno výše. Snížení množství odebírané chladicí vody by vedlo ke snížení ročního poplatku za využívání povrchových vod. Z tohoto důvodu lze společnosti LZD navrhnout toto opatření k realizaci.

6.2 Možnosti snížení znečištění odpadních vod z CHBČOV

Byla navržena možnost výstavby obdobné chemické čistírny odpadních vod, jako je stávající čistírna na dočištění odpadních vod z chemicko-biologické čistírny. Jako oxidační činidlo by byl využit peroxid vodíku. Výstavba této chemické čistírny by vedla ke snížení zatížení odpadních vod kyanidovými anionty. Vzhledem ke kvalitě odpadních vod odcházejících ze stávající chemicko-biologické čistírny by výsledné snížení vzhledem k nákladům na výstavbu bylo marginální a nelze toto opatření společnosti LZD doporučit k realizaci.

6.3 Využití peroxidu vodíku na CHČOV

Metoda náhrady oxidačního činidla byla zvolena tak, aby umožňovala využití stávajícího zařízení. Zároveň je využití peroxidu vodíku popsáno v odborné literatuře i v průmyslovém měřítku (Evropská kancelář IPPC, 2007). Jediným novým strojním zařízením, které tato záměna vyžadovala, byla instalace sondy oxidačně-redukčního potenciálu s vyvedením dat do stávajícího řídicího softwaru společnosti. Cena 30 % -ního peroxidu vodíku v maloobchodním prodeji je srovnatelná s chlornanem vápenatým. Množství přidávaného katalyzátoru bude pravděpodobně možné, na základě dlouhodobého provozu a prováděných dalších provozních zkoušek, ještě optimalizovat. Pentahydrát síranu měďnatého byl zvolen pro své nízké pořizovací náklady a snadnou dostupnost.

Z provozního hlediska tedy náhradou oxidačního činidla nedochází k zásadnímu nárůstu provozních nákladů chemické čistírny odpadních vod.

Z porovnání získaných hodnot pro chlornan vápenatý a peroxid vodíku je metoda využití peroxidu vodíku účinnější.

Alkalická chloridace je vhodná pro odpadní vody s koncentrací volných kyanidů do 5000 mg/l a dosahuje výsledků pro volné kyanidy až 0,2 mg/l (Gosh a kol., 2006). Tato metoda by tedy šla použít i v tomto diplomovou prací popsaném zařízení. Oproti výsledkům užití peroxidu vodíku uvádí literatura nižší konečné hodnoty volných kyanidů ve vyčištěné odpadní vodě. Na druhou stranu použití alkalické chloridace vede k nárůstu rozpustných anorganických solí v odpadních vodách z čištění (Gosh a kol., 2006).

Účinnost oxidace s využitím peroxidu vodíku může podle odborné literatury vést k výsledným hodnotám kyanidů nižším než 1 mg/l (Botz, 2001). Medián získaných hodnot volných kyanidů po použití peroxidu vodíku v této práci má hodnotu 0,67 mg/l. Tedy postup navržený v této práci lze hodnotit jako úspěšný.

Využití elektrochemického reaktoru s grafitovými Raschigovými kroužky vede ke snížení koncentrace kyanidu až o 96 %. Výsledek oxidace s použitím peroxidu vodíku v této práci vedl k účinnosti snížení obsahu volných kyanidů o více než 99 %.

Podle Wallace a kol, 1997 lze s využitím *Salix eriocephala* ve věku 75 až 90 dní odstranit v průběhu 20 dní až 95 % volného kyanidů. Těchto výsledků lze s využitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla dosáhnout také, ale v kratším časovém horizontu.

Účinnost oxidace peroxidem vodíku lze ještě zvýšit, pokud je kombinována s oxidací ozonem. S využitím této kombinace lze dosahovat konečných hodnot volného kyanidu nižších než 0,1 mg/l (Gosh a kol., 2006). Jde však o poměrně drahé zařízení s vyššími provozními náklady.

Literatura také zmiňuje možnost využití UV záření jako katalyzátor oxidace např. právě peroxidem vodíku (Gosh a kol., 2007). Tato metoda je však častěji využívána pro silné kovovo-kyanidové komplexy.

7. Závěr

Jako téma diplomové práce jsem si vybrala problematiku znečištění odpadních vod kyanidy. Cílem mé práce bylo průmyslové odpadní vody obsahující kyanidy charakterizovat a na základě chemizmu kyanidů ve vodách shrnout postupy jejich odstraňování. Tyto cíle byly naplněny provedenou rešeršní prací.

Dalším krokem bylo navržení konkrétního postupu eliminace kyanidů v odpadních vodách. Byl zvážena dvě technologická opatření, která by byla buď příliš ekonomicky náročná, nebo by nevedla k významnému snížení emisí kyanidů do recipientu.

Zásadní úpravou nakládání s odpadními vodami je záměna oxidačního činidla.

Odpadní vody čištěné za pomoci peroxidu vodíky obsahují toxické kyanidy v mediánu 0,62 mg/l a celkové kyanidy 2,17 mg/l. Účinnost použité metody je vyšší než 99 %. Integrovaným povolením stanovený limit pro vypouštění do recipientu pro celkové kyanidy je 4 mg/l. Emisní limit je použitím této metody tedy splnitelný.

Medián toxických kyanidů v případě využití chlornanu vápenatého je 0,79 mg/l a pro celkové kyanidy je 3,62 mg/l. Záměna oxidačního činidla vedla k vyšší účinnosti odstraňování kyanidů z odpadních vod.

Cíl navrhnout konkrétní postup eliminace kyanidů v odpadních vodách byl splněn. Použití peroxidu vodíku způsobuje snížení výstupních koncentrací kyanidů v odpadních vodách odcházejících z chemické čistírny odpadních vod.

Navrženou úpravou likvidace kyanidů v odpadních vodách dojde k snížení emisního zatížení recipientu Labe.

8. Přehled literatury

Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H., Sagdic, O., 2003: Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudoimonas* sp.). *Minerals Engineering* 16 (7), str. 643 – 649.

APHA, AWWA, WEF, 1998: Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition. American Public Health Assoc., American Water Works Assoc., Water Environment Federation, Washington, D.C.

Asano, T., 2007: Water reuse: issues, technologies, and applications. McGraw-Hill.

Baroš M., Šrámková, J., Staněk, V., Renger, F., Kalous, J., 2004: Analytická chemie I., Univerzita Pardubice.

Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., 1985: Standard potentials in aqueous solutions. Marcel Dekker, Inc., New York.

Beychock, M.R., 1976: Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants, John Wiley & Sons Ltd., London.

Bernstein, P. L., 2000: The Power of gold: The History of an obsession. John Wiley & Sons Ltd., New York.

Botz, M.M., 2001: Overview of Cyanide Treatment Methods. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., str. 28-30.

Cervantes, F. J., Pavlostathis, S. G., & Haandel, A. C. v., 2006: Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters: Principles & applications. IWA Publishing, London.

Cuningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W., 1995: Phytoremediation of contaminated soils, *Trends in Biotechnology* 13 (2), str. 393 - 397.

Dash, R.R., Gaur, A., Balomajumder, Ch., 2009: Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment, *Journal of Hazardous Material* 163 (1), str. 1-11.

Dušek Libor, 2010, Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály, *Chemické Listy* 104, 846-854.

Dvořák L., Lederer T., Jirků V., Masák J., Novák L.: Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry* 49(1), str. 102

Ebel, M, Evans, M.W.H., Schaeffer, A, 2007: Cyanide phytoremediation by water hyacinths (*Eichhornia crassipes*), *Chemosphere* 66, str. 816 – 823.

Ebbs, S.D., 2004: Biological degradation of cyanide compounds, *Current opinion in biotechnology* 15 (3), str. 1 – 6.

Ebbs, S.D., Bushey, J.T., Bond, B.S., Ghosh, R.S., Dzombak, D.A., 2006: Cyanide phytoremediation. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): *Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management*. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, str. 480 – 500.

Environment Agency (UK), 1997: *Techniky čištění odpadních vod*, HMSO.

Evropská kancelář IPPC, 2003: Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro běžné nakládání s odpadní vodou a odpadním plynem/systém řízení v chemických odvětvích, Evropská komise.

Evropská kancelář IPPC, 2007: Dokument o nejlepších dostupných technikách ve výrobě speciálních anorganických chemikálií, Evropská komise.

Fedorak, P.M., Roberts, D.J., Hrudley, S.E., 1986: The effect of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds. *Water Research* 20 (10), str. 1351 – 1320.

Gosh S. R., Dzombak A. D. a Wong-Chong G.M., 2006: Physical and chemical forms of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): *Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management*. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL: str. 15 – 24.

Gosh, R.S., Smith, J.R., Wong-Chong, G.M., 2006: Thermal and high temperature oxidation technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): *Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management*. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, str. 439 – 547.

Gosh, R.S, Theis, T.L., Smith, J.R., Wong, Chong, G.M., 2006: Ambient temperatures oxidation technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 393 - 412.

Gurol, M.D, Holden, T.E., 1988: The effect of copper and iron complexation on removal of cyanide by ozone, Ing. Eng. Chem. Res 27, str. 1157 – 1162.

Hanawa M., Harris, L., Graham, M., Farrell, A.P., Bendell-Young, L.I., 1998: Effects of cyanide exposure on *Dascyllus aruanus*, a tropical marine fish species: lethality, anaesthesia and physiological effects, Aquarium Sciences and Conservation 2 (1), str. 21-34.

Hartinger, L., 1994: Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry, 2nd ed., Finishing Publications, Herts.

Huff, J.E., Bigger, J.M, 1980: Cyanide removal from wastewater using powdered activated carbon, EPA-600/2-80-125, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Kao, C.M., Liu, J.K., Lin, C.S., 2003: Biotransformation of cyanide to methane and ammonia by *Klebsiella oxytoca*, Chemosphere 50, str. 1055 – 1061.

Knowles, C.J., 1976: Microorganisms and cyanide, Bacteriol Rev. 40, str. 652 - 680.

Kraus, V., 2000: Povrchy a jejich úpravy. Západočeská univerzita, Plzeň.

Kunz, P., 1990: Nakládání s odpadními vodami. Vogel Verlag.

Luthy, R.G.: Treatment of coal coking and coal gasification wastewaters, Journal (Water Pollution Control Federation) 53, str. 325- 339.

Monser L., Adhoum N., 2002: Modified actived carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, Separation and Purification Technology 26, str. 137 – 146.

MŽP, 2008: [http://www.mzp.cz/www/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFJFRNE4](http://www.mzp.cz/www/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFJFRNE4)

Nallapan Maniyam, M., Sjahrir, F., Ibrahim, A.L., 2013: Biodegradation of cyanide by *Rhodococcus* UKMP-5M. Biologica 66 (2), str. 177 – 185.

Ögütveren, Ü.B., Törü, E., Koparal, S., 1999: Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, *Wat. Res.* 33, str. 1851-1856.

Du Pont. Destruction of cyanide in aqueous solutions. *Vynálezce: Owen Bertwel Mathre. USA. US3617567 A.* 825,038. 2. 11. 1971.

Palmer, S.A.K., Breton, M.A., Nunno, T.J., Sullivan, D.M., Surprenant, N.F., 1988: Metal/Cyanide containing wastes: treatment technologies, *Pollution Technology Review* 185, Noyes Data Corporation, New Jersey, str. 602-604

Patil, Y., Paknikar, K.M., 2000: Development of process for biodegradation of metal cyanides from wastewaters, *Process Biochemistry* 35, str. 1139 – 1151.

Patil, Y.B., Paknikar, K.M., 2000: Removal and recovery of metal cyanides using a combination of biosorption and biodegradation processes, *Biotechnology Letters* 21, str. 913 - 919.

Pattanayak, J., Mondal, K., Mathew, S., Lalvani, S.B., 2000: A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents, *Carbon*, 38, str. 589 - 596.

Patterson, J.W., 1985: Cyanide. In *industrial wastewater treatment technology*, Butterworth, Boston, MA; str. 115.

Pesce, L.D., 1993: Cyanides. In *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Vol. 7, John Wiley & Sons Ltd., New York.

Petrozzi, S., Dunn, I.J., 1994: Biological cyanide degradation in aerobic fluidized bed reactors: treatment of almond seed wastewater, *Bioprocess Engineering* 11, str. 29 – 38.

Raybuck, S.A., 1992: Microbes and microbial Enzymes for cyanide degradation, *Biodegradation* 3, str. 3 – 18.

Robine, R., Lenglen, M., 1906: *The Cyanide industry*, John Wiley & Sons Ltd., New York.

Robuck, S.J., Luthy, R.G., 1988: Destruction of iron-complexed cyanide by alkaline hydrolysis, *Water Science & Technology* 21 (6-7), str. 547 - 558.

Santos, B.A. Q., Ntwampe, S.K.O., Doughari, J.H., Muchatibaya, G., 2014: Operating conditions for the continuous bioremediation of free cyanide contaminated wastewater

using *Aspergillus awamori*. Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research 69 (5), str. 989 – 993.

Sharpe, A.G., 1976: Chemistry of cyano complexes of the transition metals. Academic Press, London.

Siller, H., Winter, J., 1998: Degradation of cyanide in agroindustrial or industrial wastewater in an acidification reactor or in a single-step methane reactor by Bacteria Enriched from soil and peels of Cassava. Appl. Microbiol. Biotechnol. 50, str. 384 – 389.

Smith, A., Mudder T., 1991: The Chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mining Journal Books Ltd., London.

Stephenson, T., Stuetz, R., 2009: Principles of water and wastewater treatment processes. IWA Publishing, London.

USEPA, 2000, Managing cyanide in metal finishing, Capsule report, EPA 625/R-99/009, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati.

Wallace, A., Cha, J.W., Mueller, R.T., 1977: Cyanide effects on transport of trace materials in plants, Communications in Soil Science and Plant Analysis 8 (9), str. 709 – 712.

Wedl, D.J., Fulk, R.J., 1991: Cyanide destruction in plating sludges by hot alkaline chlorination, Online: <http://earchives.lib.purdue.edu/cdm/ref/collection/engext/id/43170>, 6. 1. 2014, Vystaveno: 24. 11. 2009, Purdue University Libraries, Purdue University.

White, D.M., Pilon, T.A., Woolard, C., 2000: Biological treatment of cyanide containing wastewater. Water Res. 34(7), str. 2105 – 2109.

Wiegand, G.H., Tremelling, H., 1972: The Kinetic and mechanism of decomposition of potassium cyanide in aqueous alkaline medium, Journal Organic Chem. 37, str. 914 - 916.

Wong-Chong, G.M., Caruso, S.C., 1976: Evaluation of EPA recommended treatment and control technology for blast furnace wastewater. Journal of the environmental engineering division 104, str. 305-321.

Wong-Chong, G.M, VanBriesen, J.M., 2006: Microbiological technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 459 – 477.

Wu Ch., Xu, X., Zhu, Q., Deng, M., Feng, L., Peng, J., Zuan, J., Wang, J., 2014: An effective method for the detoxification of cyanide-rich wastewater by *Bacillus* sp. CN-22. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, str. 3801 – 3807.

Xie, Y., Hwang, C.J., 2000: Cyanogen chloride and cyanogen bromide analysis in drinking water. In *Encyclopedia of analytical chemistry*, Mayers, R.A., (ed), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.

Young C.A. 2001, Cyanide: just the facts. In Young, C.A., Twidwell, L.G., Anderson, C.G. (eds): Cyanide: social, industrial and economic aspect, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale.

Zang, H.M., Fu, R.W., 1989: Removal of metal ions by activated carbon, *Technolog. Water Treatment* 15, str. 132 136.

Seznam obrázků:

Obr. 1: Evropská kancelář IPPC, 2007: Dokument o nejlepších dostupných technikách ve výrobě speciálních anorganických chemikálií, Evropská komise.

Obr. 2: URL 1: Wikipedia [cit. 2015.03.27], dostupné z

http://en.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas_fluorescens.

Obr. 3: URL 2: Stránky Bioresource Collection and Reasearch Centre Taiwan [cit. 2015.03.12], dostupné z

http://www.bcrc.firdi.org.tw/fungi/fungal_detail.jsp?id=FU200802220004.

Obr. 4: White, D.M., Pilon, T.A., Woolard, C., 2000: Biological treatment of cyanide containing wastewater. *Water Res.* 34(7), str. 2105 – 2109.

Obr. 5: URL 3: Stránky společnosti CZ Biom - Českém sdružení pro biomasu [cit. 2015-01-05], dostupné z <http://biom.cz/cz/obrazek/schema-naplnoveho-biofiltru-se-zkrapenim>.

Obr. 6: Wong-Chong, G.M, VanBriesen, J.M., 2006: Microbiological technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 459 – 477

Obr. 7: Petrozzi, S., Dunn, I.J., 1994: Biological cyanide degradation in aerobic fluidized bed reactors: treatment of almond seed wastewater, Bioprocess Engineering 11, str. 29 – 38.

Obr. 8: Gosh, R.S, Theis, T.L., Smith, J.R., Wong, Chong, G.M., 2006: Ambient temperatures oxidation technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 393 - 412.

Obr. 10: URL 4: Stránky společnosti Lučební závody Draslovka a.s. Kolín. [cit. 2015.04.04], dostupné z <http://www.draslovka.cz>.

Seznam tabulek:

Tab. 1: Gosh S. R., Dzombak A. D. a Wong-Chong G.M., 2006: Physical and chemical forms of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL: str. 15 – 24.

Tab. 2: Gosh S. R., Dzombak A. D. a Wong-Chong G.M., 2006: Physical and chemical forms of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL: str. 15 – 24.

Tab. 3: Wong-Chong, G.M., Nakles, D.V., Dzombak, D.A., 2006: Management of cyanide in industrial process wastewaters. In: Dzombak A. D., Gosh S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL: str. 517 - 570.

Tab. 4: Gosh, R.S, Theis, T.L., Smith, J.R., Wong, Chong, G.M., 2006: Ambient temperatures oxidation technologies for treatment of cyanide. In: Dzombak A. D., Gosh

S. R., a Wong-Chong G.M. (eds): Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management. CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 393 - 412.

9. Přílohy

Tab. 6: Získané hodnoty kyanidů na výstupu z CHČOV pro oxidaci chlornanem vápenatým. Rozbory jsou prováděny v jednotlivých dnech, po ukončení oxidace.

Datum odběru vzorku	CN ⁻	
	toxický (mg/l)	celkový (mg/l)
10.1.2013	0,15	3,18
15.1.2013	1,32	5,55
23.1.2013	1,97	5,75
7.2.2013	3,42	6,94
14.2.2013	1,68	5,79
19.2.2013	4,38	7,29
21.2.2013	1,35	6,45
25.2.2013	1,41	4,41
4.3.2013	2,67	6,39
6.3.2013	2,73	6,03
11.3.2013	6,33	13,92
18.3.2013	6,06	13,18
26.3.2013	2,13	7,89
23.4.2013	3,17	6,47
13.5.2013	0,29	4,77
20.5.2013	5,40	12,03
5.6.2013	2,34	6,72
12.6.2013	1,59	4,92
23.6.2013	1,17	2,73
25.6.2013	0,28	3,35
3.7.2013	1,81	4,30
9.7.2013	1,00	6,31

Datum odběru vzorku	CN ⁻	
	toxický (mg/l)	celkový (mg/l)
16.7.2013	0,79	1,81
24.7.2013	0,45	1,20
29.7.2013	0,09	3,45
5.8.2013	0,08	1,57
6.8.2013	0,12	3,62
13.8.2013	0,40	2,16
22.8.2013	0,62	3,32
28.8.2013	0,35	2,65
2.9.2013	0,65	3,11
10.9.2013	0,26	1,30
16.9.2013	0,04	3,76
9.10.2013	0,26	3,26
14.10.2013	1,67	5,51
21.10.2013	0,02	2,57
5.11.2013	0,95	1,52
13.11.2013	0,60	1,00
20.11.2013	0,47	1,07
26.11.2013	0,66	2,30
3.12.2013	0,09	1,24
9.12.2013	0,69	1,50
17.12.2013	0,69	1,74

Tab. 7: Naměřené hodnoty kyanidů na výstupu z CHČOV pro oxidaci peroxidem vodíku. Rozbory jsou prováděny v jednotlivých dnech, po ukončení oxidace.

Datum odběru vzorku	Vstup	Výstup CN ⁻	
	CN- toxické (mg/l)	toxický (mg/l)	celkový (mg/l)
2.9.2014	1804	0,86	2,59
4.9.2014	1449	0,11	2,22

Datum odběru vzorku	Vstup	Výstup CN ⁻	
	CN- toxické (mg/l)	toxický (mg/l)	celkový (mg/l)
8.9.2014	1810	0,27	1,83
11.9.2014	3798	1,45	2,59
16.9.2014	1885	1,00	6,26
19.9.2014	1947	0,20	1,33
23.9.2014	1285	0,93	0,99
26.9.2014	1993	1,16	1,32
30.9.2014	1728	0,15	0,87
2.10.2014	1908	1,11	6,37
6.10.2014	1534	0,25	0,43
9.10.2014	1759	0,05	1,64
13.10.2014	3199	0,37	1,24
16.10.2014	2859	0,34	9,03
20.10.2014	1889	0,50	3,11
23.10.2014	2058	0,33	7,54
27.10.2014	2727	0,90	2,47
3.11.2014	1726	0,62	3,20
6.11.2014	3868	0,76	1,42
10.11.2014	4773	0,44	1,70
12.11.2014	2150	0,58	8,45
14.11.2014	304	0,30	0,86
18.11.2014	1993	0,19	0,33
21.11.2014	1796	0,11	1,32
25.11.2014	3540	0,23	0,69
27.11.2014	1015	0,15	4,35
1.12.2014	2439	0,34	1,11
4.12.2014	1976	0,20	7,30
7.12.2014	4723	1,55	5,01

Datum odběru vzorku	Vstup	Výstup CN ⁻	
	CN- toxické (mg/l)	toxický (mg/l)	celkový (mg/l)
10.12.2014	1954	1,12	2,68
12.12.2014	3501	2,45	7,62
15.12.2014	1471	1,46	1,70
18.12.2014	2265	0,30	0,90
22.12.2014	2911	1,80	2,17
27.12.2014	2649	2,04	8,41
30.12.2014	3173	0,93	8,44
2.1.2015	3219	1,77	2,81
7.1.2015	1967	1,02	1,56
13.1.2015	1888	1,10	1,24
16.1.2015	1985	1,35	1,46
20.1.2015	1754	1	0,97
26.1.2015	1914	1,11	2,76
29.1.2015	1442	0,53	2,24