ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254472

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 02 F 11/06

(22) Přihlášeno 15 11 85
(21) PV 8229-85

(40) Zveřejněno 14 05 87
(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu RUML VLADIMÍR dr. CSc., SOUKUP MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob detoxikace zeminy kontaminované kyanidovými sloučeninami

Řešení se týká často se vyskytujících havarijních případů kontaminace většího množství zeminy kyanidovými sloučeninami. Principem detoxikace zeminy je synergické působení manganistanu draselného, chlornanu sodného, síranu železnatého a peroxidu vodíku. Postupným působením jednotlivých činidel se postupně snižuje koncentrace kyanidů obsažených v zemině až se zbytkové kyanidy zafixují ve formě nerozpustného hexakyanoželeznatanu železnatého.

Zemina kontaminovaná kyanidovými sloučeninami je častý případ ohrožení životního prostředí a lidských životů. Ke kontaminaci dochází většinou v místech bývalých objektů a provozů, ve kterých se vyráběly kyanidové sloučeniny nebo se s nimi pracovalo.

Problémy s detoxikací se projevují hlavně při zpracování velkých objemů kontaminované zeminy z hlediska mechanické manipulace, homogenizace s detoxikačními činidly, různé rychlosti prosakování roztoků, katalytických účinků na rozklad činidel atd.

Dosud se tyto problémy systematicky neřešily, v krajním případě se kontaminovaná zemina vytěžila a vyvezla se na skládku bez zneškodnění kyanidových sloučenin.

Princip detoxikace podle vynálezu spočívá v synergickém působení jednotlivých oxidačních činidel ve vhodném pořadí za určitých podmínek. Používají se čtyři činidla: síran železnatý, manganistan draselný, chlornan sodný a peroxid vodíku.

Reakce kyanidů se síranem železnatým probíhají za vzniku rozpustného komplexu

$$6\ CN^- + Fe^{2+} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

za vzniku sraženin

$$6CN^- + 2K^+ 2Fe^+ \longrightarrow K_2Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Na^+ + Fe^{3+} \longrightarrow NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + Na^+ + Fe^{2+} \longrightarrow NaFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$$

za vzniku nerozpustného hexakyanoželeznatanu železnatého

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Fe^{2+} \longrightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]$$

při velkém nadbytku síranu železnatého.

Výhodou tohoto způsobu je jeho jednoduchost a možnost dekomposice velkého množství kyanidů. Nevýhodou je poměrně dlouhá reakční doba.

S manganistanem draselným reagují kyanidy v mírně alkalickém prostředí za vzniku nejprve kyanatanů a v konečné fázi za vzniku oxidu uhličitého a dusíku

$$3CN^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 3CNO^- + 2MnO_2 + 2OH^-$$

$$CNO^- + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2OH^- + CO_2 + 1/2N_2$$

Při zvýšení rychlosti reakce je nutné, aby byly přítomny ionty těžkých kovů jako katalyzátory. Nejčastěji se přidávají ionty mědi. Reakce neprobíhá kvantitativně a v jejím průběhu vzniká značné množství kalu obsahující hlavně oxid manganičitý.

Při oxidaci kyanidů roztokem chlornanu sodného probíhá reakce ve dvou fázích

I. $$CN^- + OCl^- + H_2O \longrightarrow ClCN + 2OH^-$$

$$ClCN + 2OH^- \longrightarrow OCN^- + Cl^- + H_2O$$

$$CN^- + OCl^- \longrightarrow OCN^- + Cl^-$$

$$OCN^- + 2H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$$

II. $2OCN^- + OCl^- + 2H^+ \longrightarrow N_2 + 2CO_2 + 3Cl^- + H_2O$

Vznikající chlorkyan je silně toxický a proto je nutno dodržovat alkalické prostředí vyšší než pH 8,5. Za těchto podmínek probíhá reakce rychle a vznikající chlorkyan se rozkládá hydrolýzou.

Oxidace kyanidů peroxidem vodíku probíhá podle rovnice

$$CN^- + H_2O_2 \longrightarrow OCN^- + H_2O$$

Reakce probíhá v alkalickém prostředí, aby nemohl vznikat kyanovodík. Jako katalyzátoru se používají měďnaté ionty. Kyanatany se dále hydrolyticky štěpí podle rovnice

$$OCN^- + 2H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$$

Každé z uvedených činidel má určité nevýhody, které lze eliminovat vhodnou kombinací několika činidel. Maximálního efektu se dosáhne postupem, při kterém se zemina kontaminovaná kyanidy nejdříve zkrápí koncentrovaným roztokem manganistanu draselného s obsahem 0,5 % hmot. síranu měďnatého vzhledem k hmotnostnímu množství manganistanu. Kyanidy se v mírně alkalickém prostředí oxidují na kyanatany, čímž se dosáhne zbytková koncentrace kyanidů okolo 5 $mg.kg^{-1}$. Po určité době působení manganistanu draselného se působí na kontaminovanou zeminu 1% roztokem chlornanu sodného při pH vyšším než 8,5. Zbytková koncentrace kyanidů se sníží asi na 2 $mg.kg^{-1}$.

Poslední operací je fixace zbytkových kyanidů do nerozpustného komplexu hexakyanoželeznatanu železnatého, event. železitého.

Lokální vyšší koncentrace kyanidů se likvidují 15% roztokem peroxidu vodíku.

P ř í k l a d

V chemickém závodě bylo kontaminováno 40 tisíc tun zeminy kyanidem sodným. V průběhu byla koncentrace kyanidu v zemině 22,19 $mg.kg^{-1}$. Celkové množství kyanidu, které bylo nutno zneškodnit bylo 887,6 kg.

Zemina se rozprostřela na betonovou plochu potaženou asfaltem tak, aby její vrstva byla asi 50 cm.

Po dobu jednoho týdne se zkrápěla koncentrovaným roztokem manganistanu draselného s obsahem 0,5 % hmotn. síranu měďnatého vzhledem k hmotnostnímu množství manganistanu. Ke zkrápění se použilo kropicí zařízení používané v zemědělství Kertitox Global (MLR) o šíři ramen 20 m.

Průběžně se stanovoval obsah kyanidu v celém průřezu vrstvy. Během týdne se dosáhlo zbytkové koncentrace 5 $mg.kg^{-1}$ NaCN, přičemž se spotřebovalo 3 000 kg manganistanu draselného.

Následovalo zkrápění 1% roztokem chlornanu sodného po dobu také jednoho týdne, čímž se snížila zbytková koncentrace na 2 $mg.kg^{-1}$ NaCN. Spotřeba chlornanu sodného s 10% množstvím aktivního chloru činila 3 800 kg.

Po těchto dvou operacích se snížilo množství kyanidu z 887,6 kg na 80 kg, tedy na 9 % proti původnímu obsahu.

Těchto zbývajících rozptýlených 80 kg kyanidu se zkrápěním 5% roztokem síranu železnatého převedlo na nerozpustný hexakyanoželeznatan železnatý. Spotřeba síranu železnatého (jako 100%) činila 140 kg.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob detoxikace zeminy kontaminované kyanidovými sloučeninami vyznačený tím, že se na ni působí postupně vodnými roztoky manganistanu draselného v přítomnosti 0,5 % hmotnostního kationtu mědi, vztaženo na hmotnost manganistanu a roztoky chlornanu sodného nebo draselného, síranu železnatého a peroxidu vodíku v množství stechiometrickém až 2,5 násobkem stechiometrického množství uvedené účinné látky vztaženého na množství kyanidů původně obsažené v detoxikované zemině.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs