

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 9 mars 1989.

③③ Priorité : DD, 11 mars 1988, n° WP C01C/313 601-6.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 15 septembre 1989.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : VEB KOMBINAT TEXTIMA. — DD.

⑦② Inventeur(s) : Ulrich Baumgart ; Ingrid Sokolowski.

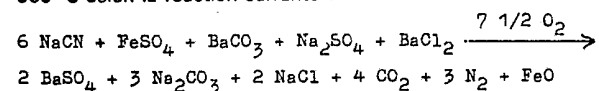
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Martin, Schrimpf,
Warcoin et Ahner.

⑤④ Procédé d'élimination non polluante de vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour l'élimination non
polluante de vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe
par fusion complète par combinaison de plusieurs réactions
avec des agents de décontamination spécifiques.

On utilise, comme agents de décontamination, des compo-
sés du fer et des sulfates alcalins. La décontamination s'effec-
tue par fusion des vieux sels avec les agents de décontamina-
tion dans un intervalle de température compris entre 600 et
900 °C selon la réaction suivante :



Il se forme un produit de rebut pouvant être mis à la décharge
sans problème. Le procédé est mis en œuvre pendant le
processus de trempe en cours dans les installations de bain de
sel existantes, en observant les prescriptions de sécurité lé-
gales en vigueur dans les ateliers de trempe.

Domaine d'application de l'invention

L'invention concerne un procédé permettant de décontaminer totalement des vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe dans les installations de
5 bains de sel que l'on trouve dans les ateliers de trempe, tenant compte des prescriptions en vigueur dans les installations où s'effectue la trempe.

Caractéristique des solutions techniques connues

Il a été décrit dans la littérature un grand
10 nombre de méthodes et processus pour la décontamination des cyanures. Parmi ceux-ci, les procédés de décontamination par des solutions aqueuses avec du formaldéhyde et la chloruration alcaline avec des hypochlorures se
15 sont montrés, plus particulièrement, efficaces, mais conduisent à des frais d'investissement élevés, à des étapes supplémentaires ainsi qu'à l'introduction importante de sels dans les eaux résiduaires.

Dans la décontamination par hydrolyse sous pression selon le DE-OS 2 141 294, la destruction du cyanure
20 a lieu par saponification en élevant la pression et la température, ce qui nécessite également des dépenses d'installation importantes.

La destruction oxydative du cyanure par l'eau oxygénée selon le DE-OS 2 109 939 ou divers autres procédés de décontamination qui reposent sur la réaction
25

avec l'oxygène, n'ont pas non plus trouvé jusqu'ici d'utilisation à l'échelle industrielle.

5 Le procédé de décontamination du cyanure par fusion complète avec des sels contenant du salpêtre selon les DE-PS 2 234 171 et DE-PS 2 318 652 entraîne des risques d'accident accrus par libération de sels pouvant être explosive, si l'on ne respecte pas la concentration et la température, et ne peut être, de ce fait, non plus utilisé à l'échelle industrielle.

10 La décontamination par fusion complète avec des oxydes de fer à des températures d'environ 900°C selon le DD-WP 11 840 n'est pas davantage utilisée dans la pratique à cause de la violence de la réaction de transformation qui se déroule à cette température. Avec les
15 procédés selon les DD-WP 147 769 et DD-WP 155 978, dans lesquels on effectue une décontamination des vieux sels cyanés par chauffage avec une boue de décapage ou de galvanisation neutre, consistante, exempte de chrome et contenant $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à une température de 650-700°C, il se
20 présente une possibilité de décontamination déjà utilisée dans la pratique, qui est toutefois conditionnée par des exigences de qualité tout à fait précisées de l'agent de décontamination et qui ne permet une décontamination totale du cyanure que si l'on respecte exactement
25 tous les paramètres technologiques.

Toutes ces possibilités et tous ces procédés de décontamination du cyanure ne représentent du point de vue de la protection de l'environnement qu'une solution partielle au problème de l'élimination non polluante
30 des vieux sels toxiques provenant des ateliers de trempe, car ils ne conduisent, sans exception, qu'à une décontamination du cyanure sans fournir un produit de rebut pouvant être mis à la décharge. Il n'est, par contre, fait mention d'aucune possibilité d'éliminer
35 d'autres produits toxiques contenus dans les vieux sels,

qui restent comme des produits finaux nocifs dans le processus de décontamination ou ne subissent aucune modification (comme par exemple, le carbonate de baryum).

5 Le problème d'ensemble que pose l'élimination non polluante des vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe n'est pas non plus résolu par la décharge souterraine, car ce procédé ne représente qu'une solution temporaire, la toxicité des vieux sels restant conservée dans le temps.

10 But de l'invention

L'invention a pour but la mise au point d'un procédé pour l'élimination non polluante des vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe, dans lequel tous les constituants toxiques qu'ils contiennent, sont
15 détruits ou transformés de telle façon qu'il se forme un produit de rebut pouvant être mis à la décharge sans problème.

Exposé de l'objet de l'invention

20 Le problème technique qui est à la base de l'invention, consiste à effectuer une décontamination totale des vieux sels provenant d'ateliers de trempe sans frais d'investissement dans des installations existantes par fusion avec des agents de décontamination qui sont spécifiques pour les produits toxiques correspondants.

25 Conformément à l'invention, ce problème technique est résolu par le fait que l'on fait fondre les vieux sels après addition des agents de décontamination spécifiques vis-à-vis des produits toxiques qu'ils contiennent en quantité nécessaire dans les creusets de
30 bains de sel qui se trouvent dans les ateliers de trempe, suivant la consistance et la composition des vieux sels, dans un intervalle de température compris entre 600 et 900°C. Avec le sulfate de fer prévu comme agent de décontamination, non seulement le cyanure devait être
35 détruit, de façon connue, par la réaction avec le fer,

mais aussi le carbonate de baryum contenu en quantités variables dans les vieux sels devait être transformé en sulfate de baryum qui n'est pas du tout toxique, par le sulfate de fer. A la réaction de décontamination du cyanure qui se déroule positivement, faisait face, 5 pourtant, la non transformation du carbonate de baryum en sulfate de baryum.

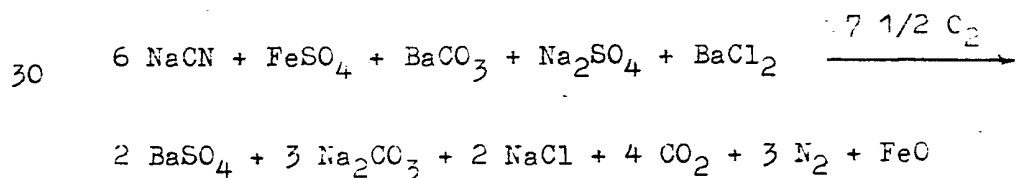
On a maintenant trouvé, de façon surprenante, que cette transformation du carbonate de baryum en sulfate de baryum n'est réalisée totalement par fusion com- 10 plète qu'en présence de sulfates alcalins, en particulier de sulfate de sodium.

Par cette fusion combinée des vieux sels avec les agents de décontamination, le sulfate de fer et le sulfate de sodium, on transforme totalement, parallèle- 15 ment à la décontamination du cyanure attendue et en même temps que celle-ci, le carbonate de baryum en sulfate de baryum, composé non toxique, si bien que la masse en fusion qui a réagi, représente un produit de rebut qui peut être mis à la décharge sans problème. 20 Par cette combinaison de plusieurs réactions chimiques qui se déroulent en parallèle, dans une masse en fusion, on supprime les inconvénients que présentaient tous les procédés de décontamination connus jusqu'ici, où s'effectuait toujours seule, une décontamination du cyanure. 25

La mise en oeuvre du procédé de décontamination est effectuée en détail de telle manière que l'on dispose le vieux sel qui se présente généralement sous la forme de morceaux irréguliers, en couche, dans le creuset de bain de sel pré-chauffé jusqu'à environ 500°C 30 avec, comme première couche, du vieux sel. On place dans le creuset tout d'abord seulement environ la moitié du vieux sel que l'on a pesé pour la décontamination et la quantité totale de sulfate de fer nécessaire pour la décontamination du cyanure. Le sulfate de sodium 35

nécessaire à la transformation du carbonate de baryum peut pour des raisons d'encombrement, selon la quantité nécessaire, être introduit en même temps que le sulfate de fer ou seulement après la fusion dans la masse en fusion liquide. On poursuit alors le chauffage du creuset jusqu'à ce que le mélange de sels commence à fondre, le contenu du creuset selon les dimensions des morceaux de vieux sels se réduisant plus ou moins. On ajoute ensuite la quantité restante de vieux sel. Pendant tout le processus de fusion et jusqu'à environ 30 minutes après, la masse en fusion est agitée à plusieurs reprises, de façon à rendre celle-ci homogène et à permettre ainsi une décontamination totale.

La réaction de décontamination du cyanure se déroulant dans l'intervalle de température inférieur (environ 550 à 700°C) a lieu avec formation d'une mousse de la masse en fusion, plus ou moins importante, selon la concentration du cyanure dans le vieux sel. Aussi, lorsque l'on poursuit le chauffage, on doit élever la température par palier pour éviter un débordement du bain. Après que la mousse ait achevé de se former et que l'on ait une surface de bain lisse à une température d'environ 700-750°C, on chauffe la masse en fusion encore pendant environ 1 à 3 heures à 900°C pour transformer complètement le carbonate de baryum en sulfate de baryum. Après quoi, l'ensemble du processus de décontamination est terminé, processus qui se déroule selon la réaction suivante :



Après avoir effectué un contrôle analytique et constaté l'absence de produit toxique, le produit le

rebut peut être mis à la décharge.

Exemple de réalisation

Dans un four à creuset pour bain de sel chauffé au gaz ayant un creuset d'une dimension 50/80 et
5 une capacité d'environ 250 kg de sel pour un creuset rempli à 80 %, on a décontaminé 200 kg de vieux sel ayant une teneur en NaCN de 4,6 % et une teneur en BaCO_3 de 26,5 %. Selon la réaction ci-dessus, on a eu
10 besoin de 8,7 kg de sulfate de fer pour effectuer la décontamination du cyanure et de 58,2 kg de sulfate de sodium pour effectuer la transformation du carbonate de baryum en sulfate de baryum.

On a, tout d'abord, introduit environ 120 kg de vieux sel sous forme de morceaux et la quantité
15 totale de sulfate de fer dans le creuset de bain de sel pré-chauffé à environ 500°C, la couche située la plus en dessous étant constituée d'environ 40 kg de vieux sel. Grâce à la forme irrégulière des morceaux de vieux sel, le sulfate de fer s'est bien réparti dans
20 les espaces, si bien que l'on a pu ajouter en même temps la totalité du sulfate de sodium nécessaire à la transformation du baryum. Après le remplissage du creuset, la température a été portée à 550°C. Lorsque
25 cette température a été atteinte, le contenu du creuset a commencé à fondre, de la mousse se formant modérément et le volume se réduisant. Dans un laps de temps d'environ 3 heures, la température a été alors élevée par palier à 700°C. Pendant ce temps, on a ajouté les 80 kg approximatifs de vieux sel restants, la masse en fusion
30 étant agitée à plusieurs reprises jusqu'à la liquéfaction totale de tous les constituants du bain de sel. Après calmage de la masse en fusion et que l'on ait obtenu une surface de bain lisse, la température a été élevée à 900°C et le bain a été maintenu à cette température
35 environ 30 minutes.

L'analyse qui a été effectuée, a montré qu'il n'y avait plus de cyanure. La détection de composés du baryum solubles aussi bien dans l'eau que les acides (BaCl_2 , BaCO_3) s'est montrée également négative. Après
5 cela, la masse en fusion a été épuisée, et le produit de rebut refroidi a pu être mis à la décharge sans problème.

Le processus de décontamination a duré, du début de l'introduction des sels jusqu'à l'épuisement,
10 6 heures.

Par rapport à la décharge de vieux sels provenant d'ateliers de trempe actuellement effectuée comme variante d'élimination, les frais de décontamination selon le procédé conforme à l'invention sont seulement
15 10 à 20 % suivant la concentration des constituants toxiques dans le vieux sel.

- REVENDEICATION

- 5 Procédé pour l'élimination non polluante de vieux sels toxiques provenant d'ateliers de trempe par le procédé de fusion complète, caractérisé en ce que la transformation du carbonate de baryum contenu dans lesdits sels en sulfate de baryum dans l'intervalle de température compris entre 600 et 900°C n'est obtenue qu'en présence de sulfates alcalins en quantité équivalente.