

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 563

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C/01/B 21/50

(21) PV 2754-86.L

(22) Přihlášeno 15 04 86

(40) Zveřejněno 13 06 89

(45) Vydáno 02 07 90

(75)
Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV
PECÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA,
POSPÍŠIL JINDŘICH, STŘELSKÁ HOŠTICE

(54)

Způsob zneškodňování odpadních popouštěcích
solí z procesů termálního kalení a zařízení
k provádění tohoto způsobu

(57) Vynález se týká způsobu a zařízení
pro zneškodňování funkčně již vyčerpaných
směsí tavenin solí, obsahujících to-
xické ionty, zvláště dusitany, barium,
případně i kyanidy, odpadajících z pro-
cesů termálního kalení v kovoprůmyslu.

Dosud používané postupy odstraňování shora zmíněných toxických odpadů jsou sice jakousi cestou z nesnází, jež působí mnohdy skladování nadměrných množství neúžitečného a nadto i ve vodě rozpustného a vysoce toxického odpadu v metalurgických závodech, avšak tyto postupy neřeší odstranění a zneškodnění odpadu tak, jak to vyžadují potřeby životního prostředí. Spalováním zmíněných odpadů se např. likviduje na neškodné složky iont kyanidový, avšak například již ionty dusitanové a dusičnanové - nehledě již k možnostem případného výbuchu ve spalovně - předchází mnohdy kvantitativně, jako nitrozní exhalace do ovzduší; ionty barnatých solí naproti tomu spalováním, resp. vysokou teplotou nebo redukcí uhlí předcházející ve vodorozpuštěný hydroxid barnatý nebo hydrolyzovatelný siřník barnatý a skládkám škvr a popílku hrozí nebezpečí vyluhování vysoce toxických barnatých iontů do povrchových i spodních vod. Pokud jde o dusitany, dusičnany a barium, nedávají lepší výsledky ani navrhované postupy oxidací chlornanem (vhodné jen pro likvidaci kyanidových iontů) a redukční postupy močovinou na mokré cestě (určené pro dusitany) nemusí být za provozních podmínek tak kvantitativní jak se v laboratoři předpokládá; v každém případě rezultují těmito vodnými postupy i značná množství velmi solných vodních podílů a jejichž manipulací a dalším zneškodňováním např. odpařováním vznikají neúnosné vícenáklady, jež činí takové likvidace jen těžko reálnými. Ani jiné postupy, kalkulující např. s další oxidací dusitanů na dusičnany a jejich zemědělské využití, nelze brát v podmínkách metalurgických závodů vážně a nelze je proto považovat za vhodné řešení.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob a zařízení pro zneškodňování odpadních popouštěcích solí z procesů termálního kalení podle vynálezu. Při postupu podle vynálezu se pracuje obvykle tak, že odpadající funkčně vyčerpaná tavenina se postupně rozpustí ve vodném roztoku siřičitanu nebo pyrosiřičitanu za přítomnosti iontů dvojmocného železa, přičemž se do roztoku dává za intenzivního míchání koncentrovaná kyselina sírová. Kyselý roztok detoxikovaný redukcí dusitanů (a dusičnanů) až na dusík a obsahující nerozpustnou sraženinu síranu barnatého se neutralizuje pevným hydratovaným vápnem, ev. přítomné kyanidy se degradují na alkalické straně chlorem nebo chlornanem vápenatým za vzniku chloridů vápenatého draselného a sodného a kysličníku uhličitého a dusíku, detoxikovaná směs se smísí s práškovou technickou sádrou a ponechá samovolnému zpevnění; případně se tvarovaný detoxikovaný odpad ještě povrchově impregnuje proti ev. vyluhování solí např. ponořením do bitumenu nebo gumasfaltové vodné emulze, jako zajištění proti vyluhování solí v deponii.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je objasněno na příkladu v připojeném obrázku. Zařízení je sestaveno z reakční nádoby 1, opatřené zásuvným ponorným děrovaným zásobníkem odpadu 2, reaktorovou míchací vysokoobrátkovou turbínou 3, zásobníkem koncentrované kyseliny sírové 4 a dávkovacím zařízením 5 a pojistným havarijním skrubrem 6, s výhodou ventilátorového typu.

Uvedené příklady provedení a zařízení možnosti vynálezu ani nevylučují ani nevyčerpávají provedení prací např. v kontinuální verzi a nevylučují ani případné obměny a změny v koncentracích použitých pomocných látek a přizpůsobení aparatury kontinuální verzi.

Příklad 1

V nádobě 25 dm³, opatřené příslušenstvím podle přiloženého obrázku bylo postupně rozpouštěno 5 kg vyčerpané odpadající taveniny soli z kalící lázně, obsahující podle analýzy asi 20,5 hm. % dusitanů, 19 hm. % dusičnanů, 7,5 hm. % chloridů, 10,5 uhličitánů, 0,002 hm. % kyanidů, 10,5 hm. % Na⁺ a 13 hm. % K⁺; nerozpustných podílů bylo cca 9 hm. %, z čehož bylo 87 hm. % uhličitanu barnatého, zbytek bylo elementární železo a grafit. Při zpracování byl dodržen tento postup:

Ve vysunutém děrovaném zásobníku aparatury bylo předloženo 5 kg kusového, výše uvedeného odpadu, který byl 1/3 zásobníku vnořen do reakční nádoby s 4 dm³ užitkové vody s rozpouštěným 0,5 kg Na₂SO₃ a 50 g FeSO₄. Po spuštění reaktorového vysokoobrátkového míchadla bylo zařízení postupně během 60 minut dávkovacím čerpadlem vpraveno celkem 1,2 dm³ koncentrované H₂SO₄. Rozklad směsi proběhl při reakční teplotě až 55° C a to prakticky bez uvolnění jakýchkoliv exhalací.

Výsledná vodná suspenze neobsahovala žádné dusitany, obsah dusičnanů byl zjištěn jen stopový a veškeré ionty Ba^{++} byly převedeny do nerozpustné formy $BaSO_4$. Stopy kyanidů byly v následující operaci převedeny na nerozpustný fero-kyanid vápenatodraselný: suspenze o $pH = 1$ byla zneutralizována 700 g práškovitého hydratovaného vápna na $pH = 7,5$. Za přídavku 5 kg práškovité technické sádky suspenze po rozmíchání ponechána v konické formě až 2 dny samovolnému zpevnění, tvarovky impregnovány emulzí bitumenu a bez jakéhokoliv kapalného odpadu skladovány v deponii.

Příklad 2

Materiál velmi obdobného složení jako v příkladu 1, avšak s obsahem 6 hm. % CN^- byl zpracován zcela obdobným postupem avšak s použitím polovičního množství pyrosiřičitanu sodného, t.j. 0,25 kg $Na_2S_2O_5$ na 5 kg vstupního odpadu; rovněž množství potřebné koncentrované kyseliny kleslo na cca polovinu, t.j. na 700 cm^3 . Neutralizace hydratovaným vápnem byla provedena až k $pH = 9,0$ a to v této fázi nerozpustný fero-kyanid vápenatodraselný byl podroben degradaci plynným chlorem za vzniku chloridu vápenatého, draselného, kysličníku uhličitého a dusíku. Výsledná suspenze nevykazovala přítomnost CN^- . Další zpracování v sádkové bloky bylo zcela obdobné jako v příkladu 1, včetně impregnace a penetrace gumasfaltovou emulzí.

Odpad byl zcela netoxický, proti ev. vyluhování netoxických solí a zasolování spodních vod byly detoxikované tvarovky impregnovány povrchovou ochranou gumasfaltem; objemová redukce odpadu činila asi 1/3 snížení při poněkud zvýšené hmotnosti.

P ř e d m ě t v y n ě l e z u

1. Způsob zneškodňování odpadních popouštěcích solí z procesů termálního kalení jakož i brunýrovacích solí nebo odmašťovacích solí, obsahujících značné podíly toxických složek, zvláště dusitanů, nebo barnatých solí, případně i kyanidů, vyznačený tím, že pevný kusový odpad se postupně rozpouští ve vodném roztoku siřičitanu nebo pyrosiřičitanu sodného za přídavku síranu železnatého, směs se v průběhu rozpouštění odpadu postupně okyselí koncentrovanou kyselinou sírovou až na $pH = 1$, načež se upraví pevným hydratovaným vápnem na $pH = 7,5$ až 9,0, případně přítomné kyanidy se degradují chlorací plynným chlorem, směs se smísí se stejným hmotným podílem práškovité sádky, jako byla hmota původního odpadu a ponechá se v určených formách samovolně zpevnit, načež se povrch netoxických tvarovek s výhodou impregnuje např. gumasfaltovou emulzí nebo bitumenem pro deponii.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1., vyznačené tím, že je tvořeno reakční nádobou, která je opatřena zásovným ponorným děrovaným zásobníkem (2) odpadu, reaktorovou míchací vysokoobrátkovou turbínou (3), zásobníkem (4) koncentrované kyseliny sírové a dávkovacím zařízením (5) a pojistným havarijním skrubrem (6), s výhodou ventilátorového typu.

Vodorozpustný toxický odpad se postupně rozpouští ve vodném roztoku siřičitanu nebo dvojsiřičitanu, nejčastěji sodného, přičemž se roztok současně okyseluje koncentrovanou kyselinou sírovou. Potom se kyselý detoxikovaný roztok zneutralizuje pevným hydratovaným vápnem, případný obsah kyanidů se ještě degraduje plynným chlorem nebo chlornanem vápenatým a vodná směs se zpevní přídavkem sádky, vhodně se tvaruje a případně se před poškozením a před náhodným vyluhováním ještě chrání impregnací povrchu tvarovek určených pro deponii, např. bitumenem nebo gumasfaltem.

CS 267 563 B1

