



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 094

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 1825 - 87.K
(22) Přihlášeno 18 03 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 30 07 90

(11)

(13)

B 1

(51)

Int. Cl.⁴

C 02 F 11/10

B 09 B 3/00

(75)

Autor vynálezu

KRČMA LADISLAV ing., ŠUMPERK
ŠPAČEK PAVEL, LOUČNÁ nad DESNOU

(54)

Způsob termické likvidace upotřebené odniklovací
lázně

(57) Způsob termické likvidace upotřebe-
né odniklovací lázně obsahující kyanidy
alkalických kovů, m-nitrobenzensulfono-
vou kyselinu a její soli včetně komplex-
ních sloučenin niklu a chromu spočívá-
jící v tom, že se upotřebená odniklova-
cí lázeň ředí vodou v hmotnostním po-
měru 1 : 1, načež se smíchá s heptahyd-
rátem síranu železnatého v množství
rovnajícimu se 2,5 až násobku vypočte-
ného množství potřebného k vytvoření
hexakyanatanu železnatého za případ-
ného přídavku vodního skla v hmotnost-
ním poměru až 3 : 100 hmotnostních dí-
lů suspenze a potom se spálí s energe-
tickým uhlím.

Vynález se týká termické likvidace upotřeбенých odniklovacích lázní v galvanovnách.

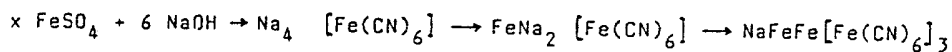
Při povrchové úpravě výrobků ze železných kovů se používá elektrochemických způsobů nanášení niklu a chromu. Vadné niklové a chromové povlaky se stahují buď elektrochemicky, kyselinou dusičnou, nebo i směsí skládající se z m-nitrobenzensulfonové kyseliny, louhu sodného a kyanidu sodného.

Vyčerpaná, upotřeбенá lázeň s použitím m-nitrobenzensulfonové kyseliny, louhu sodného a kyanidu sodného obsahuje také komplexy $\text{Ni}/\text{CN}/_3^-$, $\text{Ni}/\text{CN}/_4^{2-}$ a další komplexy chelátového typu, dále nezreagovaný kyanid sodný, louh sodný a volnou kyselinu m-nitrobenzensulfonovou, případně její sodnou sůl. Likvidace těchto vyčerpaných odniklovacích lázní se dosud provádí tak, že po značném ředění užitkovou vodou se na směs působí chlorovým vápnem, Uvolňující se chlor přes meziproducty, jako je chlorkyan a kyanatan, rozkládá kyanidy až na chlorid sodný, oxid uhličitý, dusík a vodu. Tento zavedený způsob není jen neekonomický, ale i ekologicky nevýhodný. Odpadní vody i po vysrážení niklu a chromu jako hydroxidy jsou ještě při vypouštění do veřejných vod zabarvené nezreagovanou kyselinou m-nitrobenzensulfonovou, případně jejími solemi. Tím se znečišťují veřejné toky.

Bylo také popsáno zneškodňování kyanidových odpadů, konkrétně s obsahem kyanidu sodného, nikoliv však s obsahem těžkých kovů, jejich převedením na komplexní formu známou reakcí se síranem železnatým a následujícím spálením, viz např. publikaci V. Ruml, M. Soukup: Likvidace toxických odpadů z kovoprůmyslu, str. 102, SNTL, Praha 1984. Podle tohoto známého způsobu se heptahydrát síranu železnatého přidává v přebytku 15 % stechiometrického množství, přebytek síranu železnatého se zneutralizuje hydroxidem vápenatým, oxiduje se mícháním na vzduchu po přidání modré skalice jako katalyzátoru a získané kaly se spalují.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že upotřeбенá odniklovací lázeň po případném zředění vodou a po přidání heptahydrátu síranu železnatého v přebytku 250 až 300 % stechiometrického množství se alkalizuje vodním sklem v množství až 3 % hmotnostních dílů na celkové množství suspenze, načež se bez dalších přísad provede oxidace vzdušným kyslíkem a spálení na energetickém uhlí bohatém popelem.

Způsobem podle vynálezu se provede likvidace upotřeбенých odniklovacích lázní termickou cestou. Nejprve podle známých chemických reakcí se přítomný kyanid sodný i jeho komplexy chelátového typu s niklem a chromem převedou na hexakynožeželeznatan sodný pomocí heptahydrátu síranu železnatého. Dalším přebytkem heptahydrátu síranu železnatého vzniká bílá sraženina hexakynožeželeznatanu-železnato sodného, která vzdušným kyslíkem se rychle dále oxiduje a mění na modrý odstín. Vzniká tak Turnbullova modř, která se však další oxidací vzdušným kyslíkem mění až v hnědou sraženinu. Schematicky lze probíhající reakce zneškodňování kyanidových iontů, v našem případě kyanidu sodného označit takto:



Heptahydrátem síranu železnatého se současně rozrušují komplexy niklu a chromu. Přes přechodný vznik síranu nikelnatého a síranu chromitého vznikají nerozpustné sraženiny hydroxidu nikelnatého a hydroxidu chromitého. V suspenzi zreagovaných látek zůstává pouze nezreagovaný m-nitrobenzensulfonan sodný.

V záru topeniště, při teplotě 800 až 1 000 °C se m-nitrobenzensulfonan sodný rozkládá na dusík, vodu, oxid uhličitý a síran. Při této teplotě se nikl a chrom váže na nerozpustné křemičitany, které jsou obsaženy v popelu energetického uhlí. Tvorbu křemičitanů podporuje i přísadek silně alkalického vodního skla.

Zneškodnění upotřeбенých odniklovacích lázní lze současně provádět i s jinými odpadními solemi z povrchového zušlechťování kovů, které rovněž obsahují kyanidy z kalických pochodů nebo dusičnany a dusitany z popouštěcích lázní.

Příklad 1

Hustá suspenze upotřebené odniklovací lázně se zředí přibližně v hmotnostním poměru 1 : 1 vodou. Přídavek heptahydrátu síranu železnatého odpovídá 2,5 až 3,0 násobku potřebného množství k vytvoření komplexu hexakyno-železnatanu sodného. Za stálého míchání se postupně přidává vypočtené množství práškovitého heptahydrátu síranu železnatého, bez jakýchkoliv dalších přísad jiných látek. Při obsahu 6 % kyanidových iontů má zneškodněná lázeň toto složení: 50 hmot. dílů upotřebená odniklovací lázeň, 50 hmot. dílů voda, 50 hmot. dílů heptahydrát síranu železnatého.

V průběhu míchání a postupného přidávání heptahydrátu síranu železnatého se měří koncentrace vodíkových iontů, přičemž pH nesmí klesnout pod hodnotu 9. Celá reakce probíhá v alkalickém prostředí a pokles pH pod 7 by znamenal předávkování síranu železnatého, a tím i možný únik kyanovodíku během reakce. Maximální doba míchání je 30 minut. Potom se suspenze bez přídavku jiných látek vylévá přímo na energetické uhlí a ještě ve vlhkém stavu se dopravuje k přímému spalování v kotli. Zneškodnění suspenze se může také ještě v míchačce mísit s dřevním odpadem, jako jsou piliny, drcená dřevěná kůra, štěpky apod., a jako sypká hmota dopravovat ke spalování.

Příklad 2

Ke zvýšení účinnosti chemické vazby niklu a chromu na křemičitany ke zneškodněné suspenzi se za stálého míchání přimísí jeden až tři hmotnostní díly vodního skla na 100 hmotnostních dílů suspenze. Potom se provede spalování podle příkladu 1.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Ž U

Způsob termické likvidace upotřebené odniklovací lázně obsahující kyanidy alkalických kovů, hydroxidy alkalických kovů, m-nitrobenzensulfonovou kyselinu a její soli včetně komplexních sloučenin niklu a chromu, působením stechiometrického přebytku heptahydrátusíranu železnatého, alkalizací nad pH 9, oxidací vzdušným kyslíkem a spálením získané suspenze, vyznačující se tím, že se heptahydrát síranu železnatého přidá ve stechiometrickém přebytku 250 až 300 % a provede se alkalizace přidáním až 3 % vodního skla na celkové množství suspenze.