



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.03.76 (P. 187779)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.77

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1981

Int. Cl.² C25D 21/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Lis, Franciszek Tużnik

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa (Polska)

**Sposób odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem
toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz
toksycznych oparów w układach wentylacyjnych oraz urządzenie
do odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem
toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych
oraz toksycznych oparów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz toksycznych oparów w układach wentylacyjnych. Sposób według wynalazku stosuje się w szczególności do ścieków i roztworów zawierających cyjanki oraz chrom sześciowartościowy, srebro, miedź i ewentualnie cynk i kadm.

Przedmiotem wynalazku jest również urządzenie do odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz toksycznych oparów.

Znane jest, że przedmioty poddawane obróbce galwanicznej muszą być spłukiwane w celu usunięcia cienkiej warstwy kąpieli galwanicznej, której pozostawienie uniemożliwia dalszą obróbkę przedmiotów. Usuwanie tej warstwy prowadzi się zwykle przez spłukiwanie wodą. Popłuczyny stanowią ścieki. Głównym jednak źródłem stężonych ścieków z galwanizerni są zużyte kąpiele galwaniczne, które w celu wielokrotnego rozcieńczenia wprowadza się zwykle do masy ścieków, które są już wstępnie pogrupowane na cyjankowe i chromowe. Ścieki cyjankowe utlenia się a chromowe poddaje się redukcji a następnie wytrąca się osad w postaci mieszaniny wodorotlenków metali, który jest w zasadzie bezużyteczny.

Znane jest, że utlenianie cyjanków prowadzi się zwykle za pomocą chloru gazowego, podchlo-

2

rynu sodowego, ozonu lub innych utleniaczy, natomiast redukcję chromu sześciowartościowego do chromu trójwartościowego przeprowadza się za pomocą kwaśnego siarczynu sodowego lub piro-siarczynu lub hydrazyny. Ze względu na silnie egzotermiczny charakter tych reakcji oraz możliwość wydzielania się toksycznych składników, stężenie cyjanków w ściekach nie przekracza przeważnie 1 g/l, natomiast stężenie chromu sześciowartościowego — 10 g/l.

Znane oczyszczalnie ścieków galwanicznych pracują za pomocą wymienionych wyżej technologii, a różnią się między sobą jedynie rodzajem zastosowanych urządzeń. Począwszy od zwykłych komór betonowych wkopanych w ziemię, do których odpadowe roztwory i ścieki spływają z galwanizerni grawitacyjnie, poprzez wolno stojące zbiorniki reakcyjne, do których ścieki są przepompowywane, aż do całkowicie zautomatyzowanych oczyszczalni ścieków typu przepływowego, jonitowego, czy pracujących metodą Lancy.

Znana metoda Lancy, zwana również metodą „bezpośrednią” stosowana jest wyłącznie do unieszkodliwiania ścieków. Metoda Lancy polega na unieszkodliwianiu ścieków przez płukanie przedmiotów w odpowiednich roztworach neutralizujących, umieszczonych bądź w zwyczajnych płuczkach bezprzepływowych, bądź też znajdujących się w obiegu ciągłym między płuczką a zbiornikiem

głównym. Wadą metody Lancy jest konieczność budowania dużych odstojuńników do obróbki popłuczyn oraz systemu zbiorników, pomp i rurociągów dla ciągłego obiegu roztworów neutralizujących.

Znane jest z opisu patentowego PRL nr 89568 urządzenie do odzysku metali ze stężonych roztworów i ścieków z jednoczesną detoksykacją tych roztworów i ścieków. Urządzenie stanowi wózek z przymocowanym szczelnie wewnątrz platformy koszem sedimentacyjnym wyłożonym tkaniną filtracyjną i zbiornikiem stojącym na podporach; do dna którego szczelnie przymocowuje się platformę wózka, przy czym w dnie wózka znajduje się zawór spustowy. Do zbiornika wprowadza się właściwy preparat chemiczny a następnie zbiornik wypełnia się stężonym roztworem lub ściekiem. Po zakończeniu reakcji roztwór nie zawierający metali toksycznych odprowadza się zaworem spustowym a osad pozostaje w koszu.

Znane jest z opisu patentowego PRL nr 90423 urządzenie do odzysku metali ze stężonych roztworów i ścieków zawierających głównie jony chromu sześciowartościowego. Urządzenie składa się ze zbiornika z pokrywą oraz wprowadzanego pod zbiornik wózka jezdnego, zawierającego kosz sedimentacyjny perforowany i wyłożony tkaniną filtracyjną a dolna część zbiornika jest stożkowa, cała perforowana i także wyłożona tkaniną filtracyjną.

Znane urządzenia nie dają możliwości unieszkodliwiania oparów i ciągłej pracy urządzenia a także nie dają możliwości jednoczesnego unieszkodliwiania w sposób ciągły zarówno stężonych kąpieli galwanicznych jak i rozcieńczonych ścieków wynoszonych z kąpieli galwanicznych na pokrywanych przedmiotach.

Znany jest z opisu patentowego PRL nr 81108 sposób unieszkodliwiania ścieków galwanizatorskich oparty na stosowaniu konwencjonalnych substancji chemicznych prowadzony w linii kolejno ustawionych wanien. Znane urządzenie składa się z wanny odzyskowej, jednego lub dwóch płuczkofiltrów i płuczki podwójnej lub natrysku, wypełnionych dobranymi odpowiednio, konwencjonalnymi substancjami chemicznymi, przy czym płuczczyny odprowadza się bezpośrednio do kanalizacji miejskiej. Sposób ten stanowi znaczne uproszczenie w stosunku do metody Lancy, gdyż niepotrzebne są zbiorniki oraz skomplikowane instalacje rurowe, ale zupełnie nie rozwiązuje zagadnienia odzysku metali.

Znany jest z polskiego opisu nr 79107 sposób odzysku metali z roztworów stężonych i ścieków w którym stosuje się roztwór wodny dowolnego aldehydu zwłaszcza aldehydu mrówkowego lub związku o wzorze $R_xCH(OH)SO_3$ odszczepiającego aldehydy lub aldehydoamoniaku o wzorze $R_xCH(OH)NH_2$, gdzie R_x we wzorach oznacza grupę aromatyczną lub wodór przy czym stosunek stechiometryczny aldehydu do jonu lub sumy jonów metali ciężkich w unieszkodliwianych roztworach i ściekach wynosi od 1:1 do 1:50.

Z wyjątkiem metody ostatniej, w każdej z opi-

sanych metod osad mieszaniny wodorotlenków metali wytrącony w procesie końcowej neutralizacji jest w większości przypadków zagęszczony za pomocą filtrprasy lub filtra próżniowego i stanowi uciążliwy i trudny do wykorzystania produkt odpadowy.

Sposób znany z opisu patentowego PRL nr 79107 okazał się w praktyce skuteczny, ale zbyt powolny aby nadawał się do włączenia do linii technologicznej nowoczesnego pokrywania.

Drugim ważnym problemem w galwanizacji jest unieszkodliwianie oparów zwanien technologicznych. Zwykle obróbki unieszkodliwiającej nie prowadzi się ze względu na brak odpowiednich metod i urządzeń. Odzyskiwanie metali niezbyt stężonych roztworów i ścieków prowadzi się głównie na selektywnych żywicach jonowymiennych, metodą elektrolizy, metodą odwróconej osmozy, metodą ultrafiltracji, metodą wyparną i podobnymi. Dla roztworów o dużych stężeniach stosowanie wyżej wymienionych metod jest praktycznie niemożliwe.

Omówione wyżej sposoby obróbki ścieków galwanizatorskich są stosowane zarówno w galwanizerniach wyposażonych w półautomatyczne i automatyczne linie do nakładania powłok, jak i w galwanizerniach, w których linie technologiczne są obsługiwane ręcznie.

Znane metody obróbki ścieków galwanicznych i odzysku metali ze ścieków nie umożliwiają praktycznie obróbki zanieczyszczeń wynoszonych układem wentylacyjnym, a ponadto są technicznie, technologicznie i ekonomicznie nieopłacalne.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu umożliwiającego całkowitą neutralizację ścieków, również cyjankowych i stężonych roztworów galwanicznych oraz doprowadzenie stałego produktu odpadowego do stanu łatwego do zagospodarowania, całkowity odzysk metali, jak srebro i miedź w postaci metalicznej, konwersję chromu sześciowartościowego na chrom trójwartościowy, a takich metali jak cynk i kadm do postaci wodorotlenków.

Celem wynalazku jest również neutralizacja oparów cyjankowych i chromowych zwanien kąpieli.

Celem wynalazku jest również opracowanie urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku.

Sposób według wynalazku oparty jest na zastosowaniu znanej kąpieli, stanowiącej wodny roztwór zawierający dowolny aldehyd, zwłaszcza aldehyd mrówkowy lub związek o wzorze $R_xCH(OH)SO_3$ odszczepiający aldehydy lub aldehydoamoniak o wzorze $R_xCH(OH)NH_2$, gdzie R_x we wzorach oznacza grupę aromatyczną lub wodór przy czym stosunek stechiometryczny aldehydu do jonu lub sumy jonów metali ciężkich w unieszkodliwianych roztworach i ściekach wynosi od 1:1 do 1:50.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że przedmioty pokryte w galwanicznej kąpieli cyjankalicznej powłokami miedzianymi, srebrnymi, ewentualnie cynkowymi lub kadmowymi albo w kąpieli do chromowania powłokami chromowymi

przenosi się do wanny odzyskowej, zawierającej znaną kąpiel i/lub 1 do 40% wagowych wody utlenionej i/lub 1 do 20% wagowych ozonu oraz do 1% wagowego substancji flokulujących i/lub substancji koagulujących, a wytrącone metale i wodorotlenki zbiera się do pojemnika wymienianego okresowo po napełnieniu, przy czym roztwór znajdujący się w wannie odzyskowej filtruje się i przepompowuje w układzie zamkniętym z powrotem do wanny odzyskowej odprowadzając około 1 do 10% objętościowych roztworu z wanny odzyskowej do reaktora do regulacji pH i na jego miejsce doprowadza się nowy roztwór w ilości większej od odprowadzanej do reaktora o ilość niezbędną na wyrównanie strat przez odparowanie i wynoszenie do następnej wanny a następnie przedmioty wprowadza się do co najmniej jednej wanny do płukania wodą, płucze i suszy, a popłuczyny odprowadza się w sposób ciągły do reaktora do regulacji pH, skąd po zneutralizowaniu wprowadza się ścieki do urządzenia do odzysku wody, przeprowadza odzysk wody, oddziela półpłynny szlam odpadowy do związania z cementem, a wody uzdatnione doprowadza się pompą w obiegu zamkniętym do wanien do płukania i do wanny odzyskowej razem z reagentami, natomiast opary odsysane z wanny technologicznej miesza się z oparami z wanny odzyskowej w przewodach wentylacyjnych, wskutek czego następuje rozkład cyjanowodoru w fazie gazowej, a w przypadku kąpeli do chromowania rozkład następuje w skruberze umieszczonym za ssawą wentylacyjną, natomiast stężony roztwór kąpeli galwanicznej przeprowadza się z wanny technologicznej w obiegu zamkniętym w sposób ciągły poprzez filtr, skąd odfiltrowany osad przeprowadza się do wanny odzyskowej, a przefiltrowaną kąpiel przepompowuje się z powrotem do wanny technologicznej, doprowadzając po drodze świeżą kąpiel technologiczną, natomiast w przypadku konieczności całkowitego usunięcia kąpeli z wanny technologicznej odprowadza się ją do wanny odzyskowej gdzie ulega rozkładowi, przepompowując kąpiel przewodem obiegowym z ominięciem filtra.

Urządzenie do odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz toksycznych oparów według wynalazku składa się z zespołu przygotowawczo-dozującego, obejmującego jedną wannę podzieloną na trzy oddzielone od siebie komory lub oddzielne wanny, zespołu technologicznego obejmującego szereg wanien lub komór wraz z urządzeniami do filtracji w obiegu zamkniętym kąpeli odzyskowej i kąpeli technologicznej, zespołu do uzdatniania wody obejmującego reaktor do regulacji pH i urządzenie do odzysku wody oraz z przewodów i urządzeń sterujących układy zaworów.

Istota rozwiązania urządzenia według wynalazku polega na tym, że urządzenie określone powyżej zawiera zespół technologiczny składający się z co najmniej trzech wanien oddzielnych, ewentualnie jednej wanny podzielonej na co najmniej

trzy komory w tym wannę, ewentualnie komorę z kąpielą technologiczną (5), wannę, ewentualnie komorę z kąpielą odzyskową (6) i wannę, ewentualnie komorę do płukania (7), przy czym wanny, ewentualnie komory mają wspólny kanał odzyskujący (9).

Przedstawione wyżej rozwiązanie sposobu i urządzenia według wynalazku w odróżnieniu od znanego stanu techniki, łączy razem dwa procesy: proces unieszkodliwiania toksycznych ścieków oraz proces odzysku metali. Procesy te odbywają się w zasadzie w jednej wannie lub komorze odzyskowej włączonej w linię powlekania galwanicznego, która może być stosowana w nowoczesnych liniach galwanizerskich pracujących z dużą szybkością. Metale odzyskuje się w takim stanie, że mogą być po wysuszeniu przekazywane do wykorzystania produkcyjnego. Poza tym ssawy łączące przewody wentylacyjne dla wanien — technologicznej, odzyskowej i do płukania zapewniają wymieszanie oparów z wymienionych wanien i całkowitą redukcję cyjanów zawartych w oparach tak, że nie następuje skażenie środowiska cyjanami, a wmontowany skruber zabezpiecza przed przedostawaniem się do atmosfery chromu sześciowartościowego.

Sposób i urządzenie według wynalazku umożliwiają odprowadzenie wszelkich roztworów poroakcyjnych i wód popłucznych jednym układem kanalizacyjnym do końcowej regulacji pH z tym, że i roztwory i wody popłuczne nie zawierają już toksycznych związków i metali, takich jak srebro, miedź, chrom, cynk, kadm, nikiel. Ze względu na to, że filtracja i oczyszczanie kąpeli technologicznej, kąpeli odzyskowej i wód popłucznych jest prowadzone w obiegach zamkniętych, zużycie świeżej wody spada do kilku % w stosunku do ilości potrzebnej w warunkach obecnie znanych w przemyśle.

Urządzenie według wynalazku jest przedstawione w przykładzie wykonania na rysunku.

Przykładem I. Urządzenie składa się z trzech zespołów: przygotowawczo-dozującego, zespołu technologicznego i zespołu do odzysku wody. Zespół przygotowawczo-dozujący obejmuje jedną wannę z trzema komorami 1, 2 i 3 lub też trzy wanny zestawione obok siebie, przy czym komora 1 jest przeznaczona na reagenty, komora 2 na flokulant i/lub na koagulant, a komora 3 na wodę. Komory te są połączone przewodami rurowymi zaopatrzonymi w nie pokazane na rysunku zawory regulacyjne z przewodem 4 do dozowania mieszaniny do kąpeli odzyskowej.

Zespół technologiczny obejmuje trzy komory 5, 6 i 7 przy czym komora 5 jest przeznaczona na kąpiel technologiczną do nakładania powłok, komora 6 na kąpiel odzyskową i na umieszczony na dnie pojemnik 8 odzyskowy, w którym zbierają się wytrącone metale lub wodorotlenki metali. Komora 7 jest przeznaczona do płukania wodą dowolnym znanym sposobem. Te trzy komory mają wspólną ssawę 9 do wysysania oparów z lustra kąpeli technologicznej i odzyskowej, co umożliwia reakcję w fazie gazowej, oparów z ką-

pieli odzyskowej z wanny 6 z ulatniającym się cyjanowodorem albo w fazie ciekłej — w skruberze nie pokazanym na rysunku, a umieszczonym za ssawami 9. Zneutralizowane opary przechodzą przewodem do ogólnej wentylacji.

Do filtracji galwanicznej kąpieli technologicznej jest przewidziany układ: przewód 11, filtr 12 i pompa 13, przy czym do przewodu 11 dołączony jest przewód 14 na okresowe doprowadzanie świeżego galwanicznego roztworu technologicznego do komory 5. Oczyszczony filtrat jest przepompowywany w obiegu zamkniętym do komory 5, a odfiltrowany osad przechodzi z filtra 12 przewodem 15 do komory 6.

Do filtracji kąpieli odzyskowej jest przewidziany układ obejmujący filtr 16, pompę 17 oraz przewód 18. Kąpiel jest filtrowana w układzie zamkniętym i odprowadzana do komory 6. Odfiltrowane zanieczyszczenia są odprowadzane z filtra 16 przewodem 19 do reaktora 20 do regulacji pH, do którego odprowadza się przewodem 21 część przefiltrowanej kąpieli, której wielkość ustala się w zależności od ilości dozowanej przewodem 4 i ilości odparowanej i zużytej do reakcji w komorze 6.

Układ do regeneracji wody składa się z przewodów 22, 23 i 24a, reaktora 20 do regulacji pH, urządzenia 25 do odzysku wody oraz pompy 26. Do reaktora 20 doprowadzony jest również przewód 28, prowadzący wstępnie oczyszczony ściek z pozostałych zespołów galvanizerni.

Pojemnik 27 jest przeznaczony na odpad stały i półstały z urządzenia 25 do regeneracji wody.

Przykład II. Przedmioty o powierzchni 2,5 m² zostały posrebrzone w kąpiel galwanicznej stanowiącej wodny roztwór o następującym składzie: 33 g/l AgCl, 38 g/l KCN i 50 g/l K₂CO₃. Przy przenoszeniu posrebrzanych przedmiotów z kąpieli do wanny odzyskowej wyniesione zostało 0,5 l kąpieli, a więc 0,2 l na 1 m² posrebrzonej powierzchni. Wanna odzyskowa była napełniona 40% wodnym roztworem formaldehydu zawierającym ponadto 3% wagowych wody utlenionej i 0,01% wagowego skrobi. pH kąpieli ustawiono na 11,0.

Ciężar srebra wytrąconego w wannie odzyskowej wyniósł 12,5 g. Przedmioty z kąpieli odzyskowej przenosi się do płuczek, w których następuje spłukanie pozostałości kąpieli odzyskowej w wodzie. Po wypłukaniu, przedmioty suszy się w konwencjonalny sposób.

Szlamy pozostałe w galwanicznej kąpiel technologicznej odprowadza się w sposób ciągły do filtra, z którego przefiltrowaną kąpiel przekazuje się w obiegu zamkniętym z powrotem do wanny galwanicznej technologicznej, a odfiltrowany osad do wanny odzyskowej w celu wytrącenia pozostałości metali przeznaczonych do odzysku. W przypadku konieczności wymiany zużytej kąpieli technologicznej odprowadza się ją tymi samymi przewodami i pompuje z ominięciem filtra do kąpieli odzyskowej, gdzie następuje jej rozkład.

Wytrącone srebro z kąpieli odzyskowej zbiera się w pojemniku znajdującym się w wannie od-

zyskowej, który okresowo wymienia się na pojemnik pusty. Samą kąpiel odzyskową przemieszcza się w sposób ciągły lub okresowo do filtra, skąd osady odprowadza się w obiegu zamkniętym do reaktora do regulacji pH, a przefiltrowaną kąpiel odzyskową przepompowuje się do wanny odzyskowej. Wody popłuczne odprowadza się w sposób ciągły do reaktora do regulacji pH. Z reaktora przeprowadza się zneutralizowany ściek w celu odzysku wody do urządzenia do odwróconej osmozy lub do wyparki a z niego w obiegu zamkniętym do wanien do płukania wodnego i do wanny stanowiącej część zespołu przygotowawczego i dozującego. Odpad stały lub półstały wychodzący z urządzenia do odzyskiwania wody odprowadza się do pojemnika, w którym miesza się go z cementem.

Chemiczna analiza ścieków wykazała brak śladów srebra i cyjanku.

Przykład III. Wyroby o powierzchni 5,0 m² poddano kadmowaniu w kąpiel galwanicznej stanowiącej wodny roztwór zawierający 50 g/l Cd(CN)₂, 100 g/l NaCN i 10 g/l NaOH. Przy przenoszeniu pokadmowanych przedmiotów z kąpieli do wanny odzyskowej wynosi się 0,1 l roztworu na 1 m². Na wyrobach przeniesiono do wanny odzyskowej 0,5 litra kąpieli.

Wanna odzyskowa była napełniona roztworem wodnym zawierającym 40% formaldehydu, 2% wodnego roztworu ozonu oraz 1% chlorku żelazowego, lub siarczanu magnezowego jako substancji koagulującej, a pH wynosiło 12,0. Wydzielony wodorotlenek kadmu w stanie wysuszonym ważył 17,1 g. Przedmioty z kąpieli odzyskowej przenosi się do płuczek, w których następuje spłukanie pozostałości kąpieli odzyskowej w wodzie. Po wypłukaniu przedmioty suszy się w konwencjonalny sposób.

Szlamy pozostałe w kąpiel galwanicznej technologicznej odprowadza się w sposób ciągły do filtra, z którego przefiltrowaną kąpiel przekazuje się w obiegu zamkniętym z powrotem do wanny galwanicznej technologicznej, a odfiltrowany osad do wanny odzyskowej w celu wytrącenia pozostałości metali przeznaczonych do odzysku. W przypadku konieczności wymiany zużytej kąpieli technologicznej odprowadza się ją tymi samymi przewodami i pompuje z ominięciem filtra do kąpieli odzyskowej, gdzie następuje jej rozkład.

Wytrącone wodorotlenki metali z kąpieli odzyskowej zbiera się w pojemniku znajdującym się w wannie odzyskowej, który okresowo wymienia się na pojemnik pusty. Samą kąpiel odzyskową przemieszcza się w sposób ciągły lub okresowy do filtra, skąd osady odprowadza się w obiegu zamkniętym do reaktora do regulacji pH, a przefiltrowaną kąpiel odzyskową przepompowuje się do wanny odzyskowej. Wody popłuczne odprowadza się w sposób ciągły do reaktora do regulacji pH. Z reaktora przeprowadza się zneutralizowany ściek w celu odzysku wody do urządzenia z zespołami jonowymiennymi lub urządzenia do ultrafiltracji, a z niego w obiegu zamkniętym do wanien do płukania wodnego i do wanny stanowią-

cej część zespołu przygotowawczego i dozującego. Odpad stały lub półstały wychodzący z urządzenia do odzyskiwania wody odprowadza się do pojemnika, w którym miesza się go z cementem.

Chemiczna analiza ścieków wykazała brak śladów jonów kadmu i brak śladów cyanków.

Przykład IV. Wyroby o powierzchni 4 m² pochromowano w kąpeli galwanicznej zawierającej wodny roztwór zawierający 300 g/l CrO₃ i 3 g/l H₂SO₄. Ustalono, że wynoszeniu podlega 0,25 l roztworu na 1 m², a więc na wyrobach przeniesiono do wanny odzyskowej 1 litr kąpeli. Wanna odzyskowa była napełniona roztworem wodnym zawierającym 20% wody utlenionej i 20% formaldehydu i 0,2% Al₂(SO₄)₃ lub Fe(OH)₃ jako substancji koagulującej, a pH było ustawione na 7,0. Ciężar wysuszonego tlenku chromowego wynosił 156 g. Przedmioty z kąpeli odzyskowej przenosi się do płuczek i dalsze postępowanie prowadzi się tak jak opisano w przykładzie III.

Chemiczna analiza ścieków wykazała brak śladów jonów chromu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz toksycznych oparów w układach wentylacyjnych, oparty na stosowaniu znanej kąpeli, stanowiącej roztwór wodny zawierający dowolny aldehyd, zwłaszcza aldehyd mrówkowy lub związek o wzorze R_xCH(OH)SO₃ odszczepiający aldehydy lub aldehydoamoniak o wzorze R_xCH(OH)NH₂, gdzie R_x we wzorach oznacza grupę aromatyczną lub wodor, przy czym stosunek stechiometryczny aldehydu do jonu lub sumy jonów metali ciężkich w unieszkodliwianych roztworach i ściekach wynosi 1:1 do 1:50, **znamienny tym**, że przedmioty pokryte w galwanicznej kąpeli cyjankalicznej powłokami miedzianymi, srebrnymi, ewentualnie cynkowymi lub kadmowymi albo w kąpeli do chromowania powłokami chromowymi przenosi się do wanny odzyskowej, zawierającej znaną kąpiel i/lub 1 do 40% wagowych wody utlenionej i/lub 1 do 20% wagowych ozonu oraz do 1% wagowych substancji flokulujących i/lub substancji koagulujących, a wytrącone metale i wodorotlenki zbiera się do pojemnika wymieniającego okresowo po napełnieniu, przy czym roztwór znajdujący się w wannie odzyskowej filtruje się i przepompowuje w układzie zamkniętym z powrotem do wanny odzyskowej, odprowadzając około 1 do 10% objętościowych roztworu z wanny odzyskowej do reaktora do regulacji pH i na jego miejsce do-

prowadza się nowy roztwór w ilości większej od odprowadzanej do reaktora o ilość niezbędną na wyrównanie strat przez odparowanie i wynoszenie do następnej wanny a następnie przedmioty wprowadza się do co najmniej jednej wanny do płukania wodą — płucze i suszy, a popłuczyny odprowadza się w sposób ciągły do reaktora do regulacji pH, skąd po zneutralizowaniu wprowadza się ścieki do urządzenia do odzysku wody, **przeprowadza odzysk wody, oddziela półpłynny szlam odpadowy do związania z cementem, a wody uzdatnione doprowadza się pompą w obiegu zamkniętym do wanien do płukania i do wanny odzyskowej razem z reagentami, natomiast opary odsysane z wanny technologicznej miesza się z oparami z wanny odzyskowej w przewodach wentylacyjnych, wskutek czego następuje rozkład cyjanowodoru w fazie gazowej, a w przypadku oparów z wanny do chromowania rozkład następuje w skrubierze umieszczonym ze ssawą wentylacyjną, natomiast stężony roztwór kąpeli galwanicznej przeprowadza się z wanny technologicznej w obiegu zamkniętym w sposób ciągły poprzez filtr, skąd odfiltrowany osad przeprowadza się do wanny odzyskowej a przefiltrowaną kąpiel przepompowuje się z powrotem do wanny technologicznej, doprowadzając po drodze świeżą kąpiel technologiczną, natomiast w przypadku konieczności całkowitego usunięcia kąpeli z wanny technologicznej odprowadza się ją do wanny odzyskowej, gdzie ulega rozkładowi, przepompowując kąpiel przewodem obiegowym z ominięciem filtra.**

2. Urządzenie do odzysku metali z jednoczesnym unieszkodliwianiem toksycznych ścieków, stężonych roztworów galwanicznych oraz toksycznych oparów, składające się z zespołu przygotowawczo-dozującego, obejmującego jedną wannę podzieloną na trzy oddzielone od siebie komory lub oddzielne wanny, zespołu technologicznego obejmującego szereg wanien lub komór wraz z urządzeniami do filtracji w obiegu zamkniętym kąpeli odzyskowej i kąpeli technologicznej, zespołu do uzdatniania wody obejmującego reaktor do regulacji pH i urządzenie do odzysku wody oraz z przewodów i urządzeń sterujących układy zaworów, **znamiennie tym**, że zespół technologiczny składa się z co najmniej trzech wanien oddzielnych ewentualnie jednej wanny podzielonej na co najmniej trzy komory, w tym wannę ewentualnie komorę z kąpielą technologiczną (5), wannę ewentualnie komorę z kąpielą odzyskową (6) i wannę ewentualnie komorę do płukania (7), przy czym wanny ewentualnie komory mają wspólny kanał odsysający (9).

