

OBSAH

1	Úvod	13
2	Toxicke odpady ze strojirenškého průmyslu	22
3	Kyanidy	33
3.1	Prodlužování životnosti chemických výrobků a solních lázní s kyanidy pro snížení množství odpadu	34
3.2	Vlastnosti kyanidů	37
3.3	Kyanokomplexy	39
3.4	Likvidace zředěných roztoků kyanidů mokrou cestou dávkováním chemikálií	42
3.4.1	Dávkování chloranu sodného	42
3.4.1.1	Rychlosť oxidace kyanidu za tvorby chlorkyanu	43
3.4.1.2	Hydrolyza chlorkyanu	44
3.4.1.3	Rychlosť oxidace chlorkyanu a kyanatanu za přítomnosti chloranu	45
3.4.1.4	Závěry pro praktickou destrukci kyanidových iontů	45
3.4.1.5	Destrukce komplexních kyanidů	46
3.4.2	Dávkování chlorového vápnna	48
3.4.3	Dávkování plynného chloru	48
3.4.4	Dvoustupňové chlorování	49
3.4.5	Dávkování manganistanu draselného	50
3.4.6	Dávkování formaldehydu	50
3.4.7	Dávkování peroxidu vodíku	53
3.4.8	Srážení kyanidů síranem železnatým	54
3.4.9	Oxidace kyanidů ozonem	55
3.4.10	Rozklad kyanidů kyselinami	56
3.4.11	Metoda Cyan-Cat-Verfahren	56
3.5	Elektrolytická destrukce kyanidů	58
3.5.1	Destrukce kyanidů elektrolytickou tvorbou chloru	60
3.5.1.1	Generace oxidačního činidla ve zneškodňovaném roztoku	60
3.5.1.2	Oxidace kyanidů elektrolyticky generovaným kyslíkem	60
3.5.1.3	Oxidace kyanidů elektrolyticky generovaným chlorem	62
3.5.2	Generace oxidačního činidla mimo zneškodňovaný roztok	68
3.5.2.1	Generace plynného chloru	68
3.5.2.2	Generace chloranu sodného	69
3.5.2.3	Generace ozonu	69
3.5.3	Konstrukce elektrolyzéru se stacionárními elektrodami a labyrintovým průtokem elektrolytu	69
3.5.4	Nový typ bipolárního elektrolyzéru na destrukci kyanidů	72
3.5.4.1	Popis činnosti zařízení	74
3.5.4.2	Hodnocení nového typu bipolárního elektrolyzéru	75
3.6	Zneškodňování kyanidů termickou destrukcí	78
3.6.1	Technologická zařízení	78
3.6.1.1	Hořáky	78
3.6.1.2	Komorové pece	79
3.6.1.3	Etážové pece	79

3.6.1.4	Rotační pece	79
3.6.1.5	Fluidní pece	80
3.6.2	Termická destrukce kyanidů	80
3.6.2.1	Rozklad kyanidu sodného	81
3.6.2.2	Rozklad kyanidu draselného	81
3.6.2.3	Rozklad kyanidu zinečnatého	82
3.6.2.4	Rozklad kyanidu mědného	82
3.6.2.5	Rozklad kyanomědnanu draselného	82
3.6.2.6	Rozklad hexakyanooželeznatany	83
3.6.2.7	Postup při termické likvidaci kyanidů	87
3.6.3	Technologie přímého spalování	88
3.6.4	Zneškodňování odpadů s obsahem kyanidových sloučenin, popř. i chloridu barnatého, síranem železnatým a následným termickým rozkladem s tuhými palivy	89
3.6.4.1	Zneškodňování odpadů s obsahem kyanidových sloučenin, obsahujících i uhličitan barnatý, síranem železnatým	91
3.6.4.2	Experimentální ověřování metod termického rozkladu kyanidů	94
3.6.5	Zneškodňování odpadů s obsahem kyanidových sloučenin v kupolních pecích	97
3.6.6	Zneškodňování odpadů s obsahem kyanidových sloučenin v martinských pecích	99
3.6.7	Ekonomická bilance metod likvidace tuhých toxicických odpadů termickou destrukcí	99
3.6.7.1	Náklady na zneškodňování kyanidových odpadů konvenčním způsobem mokrou cestou	100
3.6.7.2	Náklady na zneškodňování kyanidových odpadů jejich převedením na komplexní formu a spálením	102
3.6.8	Zneškodňování odpadních kyanidových soli tavením za katalytického působení oxidu železitného	103
3.6.9	Zneškodňování odpadních kyanidových soli jejich tavením za probublávání stlačeného vzduchu taveninou	105
3.7	Vývojové separační metody	106
3.7.1	Reverzní osmóza	107
3.7.1.1	Osmóza, osmotický tlak	107
3.7.1.2	Reverzní osmóza	109
3.7.1.3	Schéma zařízení na reverzní osmózu	109
3.7.1.4	Membrány	110
3.7.1.5	Využití reverzní osmózy při úpravě odpadních kyanidových vod	111
3.7.1.6	Zhodnocení reverzní osmózy	112
3.7.2	Elektrodialýza	112
3.7.2.1	Koncentrace a zředování elektrolýzou s iontově výmennými membránami	113
3.7.2.2	Koncentrační polarizace a rozklad vody	113
3.7.2.3	Problémy konvenční elektrodialýzy	115
3.7.2.4	Elektrodialýza s kationtově výmennými a neutrálními membránami	116
3.7.2.5	Elektrogravitační separace	116
3.7.2.6	Elektrosorpcie	117
4	Sloučeniny barya	119
4.1	Cementační prášky	119
4.2	Chloridové soli pro ohrev	121
4.3	Prodlužování životnosti chloridových solných lázní	123
4.4	Vlastnosti barya	126

4.5	Vlastnosti barnatých sloučenin	127
4.5.1	Oxid barnatý	127
4.5.2	Chlorid barnatý	128
4.5.3	Uhličitan barnatý	128
4.5.4	Síran barnatý	128
4.6	Rozpustnost látek, zvláště iontových (obecně)	128
4.7	Chemismus zneškodňování odpadních barnatých solí	129
4.7.1	Srážení rozpustných barnatých solí	129
4.7.2	Rozpuštění uhličitanu barnatého v kyselině chlorovodíkové a v kyselině sirové	130
4.7.3	Reakce uhličitanu barnatého s roztokem síranu sodného	132
4.7.4	Reakce uhličitanu barnatého s roztokem síranu železnatého	133
4.7.5	Reakce uhličitanu barnatého se síranem železnatým a kyselinou za přítomnosti kyanidů alkalických kovů	133
4.7.6	Průběh reakcí v suspenzi (heterogenním systému)	134
4.8	Technologický postup zneškodňování odpadních cementačních prášků	135
4.9	Ekonomické hodnocení jednotlivých metod likvidace odpadních cementačních prášků	137
4.9.1	Náklady na zneškodňování odpadních cementačních prášků mokrou cestou	138
4.9.2	Náklady na zneškodňování odpadních cementačních prášků jejich převedením na síran barnatý v suspenzi a jeho následným spálením	139
4.10	Technologický postup zneškodňování odpadů s obsahem barnatých solí srážením síranovými ionty v suspenzi a následným spálením	141
4.11	Ekonomické hodnocení způsobu likvidace odpadů s obsahem barnatých solí	142
4.11.1	Náklady na zneškodňování odpadních barnatých solí mokrou cestou	142
4.11.2	Náklady na zneškodňování odpadních barnatých solí jejich srážením síranem železnatým v suspenzi a následným spálením	144
4.12	Technologický postup zneškodňování odpadních chloridových a kyanidových lázní	145
4.13	Ekonomické hodnocení způsobu likvidace odpadních chloridových a kyanidových lázní	148
4.13.1	Náklady na zneškodňování odpadních chloridových a kyanidových lázní mokrou cestou	148
4.13.2	Náklady na zneškodňování odpadních chloridových a kyanidových lázní v suspenzi a následným spálením	150
5	Dusitany	153
5.1	Prodloužení životnosti solních lázní obsahujících dusitany	155
5.1.1	Popouštěcí soli	155
5.1.2	Brunýrovací lázně	156
5.2	Chemické vlastnosti dusitanů	157
5.3	Možnosti regenerace použitých popouštěcích solí	158
5.4	Likvidace dusitanů mokrou cestou	160
5.4.1	Oxidace chlornanem alkalického kovu v kyselém prostředí	160
5.4.2	Redukce dusitanů na plynný dusík	160
5.4.2.1	Vliv teploty	161
5.4.2.2	Vliv pH	162
5.4.2.3	Vliv látkového přebytku dusičnanu amonného	163
5.4.2.4	Technologický postup	163
5.4.2.5	Technologické zařízení pro rozklad dusitanů	163

5.4.2.6	Specifikace zařízení	163
5.4.2.7	Specifikace surovin	165
5.4.2.8	Pracovní postup rozkladu dusitanů v roztocích odpadních dusitanových solí	165
5.5	Možnosti odstraňování kyanidů z popouštěcích solí	165
5.6	Vliv přítomnosti těžkých kovů	166
5.7	Vliv přítomnosti chloridu sodného	166
5.7.1	Odstraňování chloridů alkalických kovů	167
5.8	Elektrolytická chlorace dusitanových iontů	167
5.9	Oxidace dusitanů vzdušným kyslíkem na kontaktní hmotě	168
5.9.1	Princip metody	168
5.9.2	Zjišťování složení modelové směsi	169
5.9.3	Technologický postup	170
5.9.4	Hmotnostní bilance	170
5.9.5	Technologické zařízení	170
5.9.6	Měření a regulace	172
5.9.7	Specifikace surovin	173
5.9.8	Spotřeba surovin a energie	173
5.9.9	Analytická a kontrolní metody	174
5.9.10	Pracovní postup	174
5.9.11	Povinnosti obsluhy	174
5.10	Termická likvidace dusitanů po předchozí redukci	175
5.10.1	Technologický postup	175
5.10.2	Průběh chemických reakcí při likvidačním procesu	175
5.10.2.1	Příprava odpadních popouštěcích solí k redukci	175
5.10.2.2	Smichání heptahydruátu siranu železnatého s hydroxidem vápenatým a odpadními solemi	175
5.10.2.3	Termodynamické a kinetické podmínky reakce	176
5.10.2.4	Teoretické stochiometrické poměry	176
5.10.3	Zhodnocení metody	177
6	Analytické metody	178
6.1	Odběr vzorků	178
6.2	Kyanidy	179
6.2.1	Důkazy kyanidů	179
6.2.1.1	Provozní kvalitativní testy	180
6.2.2	Stanovení kyanidů	182
6.2.2.1	Titrace dusičnanem stříbrným	182
6.2.2.2	Kolorimetrické stanovení s barbiturovou kyselinou	183
6.2.2.3	Stanovení kyanidů po jejich oddělení proudem vzduchu	186
6.2.2.4	Stanovení veškerých kyanidů	187
6.2.2.5	Stanovení kyanidů iontově selektivními elektrodami	188
6.3	Baryum	189
6.3.1	Důkazy barya	189
6.3.1.1	Důkaz barya ve formě siranu barnatého	189
6.3.1.2	Důkaz barya ve formě chromanu barnatého	190
6.3.1.3	Další důkazy barya	190
6.3.2	Stanovení barya	190
6.3.2.1	Gravimetrické stanovení barya ve formě siranu barnatého	190

6.3.2.2	Gravimetrické stanovení barya ve formě chromanu barnatého	191
6.3.2.3	Jodometrické stanovení	192
6.3.2.4	Titrační stanovení síranem draselným	192
6.3.2.5	Alkalimetrické stanovení uhličitanu barnatého	193
6.3.3	Odpadní cementační prášky	193
6.4	Dusitaný	194
6.4.1	Důkazy dusitanů	194
6.4.2	Stanovení dusitanů	195
6.4.2.1	Manganometrické stanovení dusitanů	195
6.4.2.2	Přehled ostatních způsobů stanovení dusitanů	196
6.5	Dusičnany	197
6.5.1	Důkaz dusičnanů	197
6.5.2	Stanovení dusičnanů	197
6.6	Chloridy	199
6.6.1	Důkaz chloridů	199
6.6.2	Argentometrické stanovení chloridů podle Mohra	199
7	Využití tuhých toxických odpadů	201
7.1	Využití odpadů s obsahem barnatých solí	201
7.1.1	Využití odpadních ohřevních a popouštěcích solí při zneškodňování odpadních radioaktivních vod	202
7.1.2	Využití odpadních cementačních prášků v cihlářské výrobě	202
7.2	Využití odpadních popouštěcích solí	204
8	Kaly po zneškodňování odpadních vod z provozoven povrchových úprav a jejich likvidace nebo exploatace	207
8.1	Dehydratace kalů	207
8.2	Možnosti využití kalů	209
8.3	Omezování produkce kalů	209
8.3.1	Regenerace mořicí lázně na bázi kyseliny sírové	210
8.3.2	Regenerace mořicí lázně na bázi kyseliny chlorovodíkové	211
8.3.3	Regenerace mořicí lázně na bázi kyseliny fosforečné	212
8.4	Ziskávání kovů z odpadních vod a kalů	213
8.4.1	Elektrolytické ziskávání mědi	214
8.4.2	Ziskávání mědi cementací	215
8.4.3	Způsob „Servo-Katiolyse“	215
9	Technickoorganizační řešení likvidace tuhých toxických odpadů	217
9.1	Likvidace odpadů ve strojírenských závodech	218
9.2	Výstavba větších likvidačních center	218
9.3	Výstavba střediska pro likvidaci odpadních popouštěcích solí	224
10	První pomoc při otravě látkami obsaženými v toxických odpadech	226
10.1	První pomoc při otravě kyanidy	226
10.2	První pomoc při otravě barnatými solemi	226
10.3	První pomoc při otravě dusitaný	227

11	Hodnocení vodohospodářské závadnosti látek a odpadů	228
12	Klasifikace a kategorizace chemických rizik ve strojírenském průmyslu	230
12.1	Nynější stav	230
12.2	Klasifikace chemického rizika	231
12.3	Kategorizace chemických rizik při práci	232
13	Možnosti zřizování skládek závadních odpadů a způsoby jejich vodohospodářského zabezpečení	235
13.1	Hydrogeologické podmínky pro zřizování skládek	235
13.2	Vodohospodářské požadavky na zabezpečení skládky závadních odpadů	236
13.3	Zhodnocení závadních odpadů ze strojírenského průmyslu a možnosti jejich likvidace na skládkách	236
13.3.1	Kaly z neutralizačních stanic	236
13.3.2	Závadné odpady z kalirem	237
13.3.3	Zaolejované odpady	238
13.4	Možnosti společné likvidace kalů s jinými tuhými odpady	238
14	Zákony a nařízení	240
14.1	Vodoprávní požadavky na manipulaci se závadnými látkami ve strojírenském průmyslu podle nových vodohospodářských předpisů	241
14.1.1	Přehled závadních látek a odpadů ve strojírenském průmyslu a jejich hodnocení .	242
14.1.1.1	Odpadní kalírenské soli	242
14.1.1.2	Odpady z povrchových úprav kovů	242
14.2	Třídění, balení, odběr vzorků a skladování toxicických odpadů	243
14.2.1	Třídění toxicických odpadů	243
14.2.2	Balení tuhých toxicických odpadů a odběr vzorků	244
14.2.3	Skladování tuhých toxicických odpadů	245
14.2.4	Přeprava toxicických odpadů	247
14.2.5	Manipulace s toxickými odpady	248
14.3	Opatření při práci s toxickými odpady	249
14.3.1	Technická opatření	249
14.3.2	Organizační opatření	250
14.3.3	Osobní ochranné pracovní prostředky	250
14.3.4	Zvláštní opatření při práci s toxickými odpady	251
14.3.5	Prostředky pro první pomoc	251
14.3.6	Lékařské prohlídky	252
14.4	Evidence toxicických odpadů	252
14.5	Seznam příslušných předpisů	252
15	Literatura	255
16	Rejstřík	262