

Marta Sebastian
Ryszard Szpadt

CHARAKTERYSTYKA I UTYLIZACJA ODPADÓW HARTOWNICZYCH

Odpady soli hartowniczych powstają w wielu zakładach przemysłu metalowego na terenie całego kraju. Z uwagi na swą toksyczność, odpady te zaliczane są do niebezpiecznych. Stąd też gospodarka nimi powinna podlegać pełnej kontroli, począwszy od miejsca ich powstawania, aż do utylizacji lub detoksykacji i bezpiecznego ostatecznego unieszkodliwienia. Warunki te jednakże często nie są spełnione i większość odpadów soli hartowniczych trafia na wysypiska komunalne i przemysłowe, nie przystosowane do ich składowania.

Do obróbki cieplnej elementów metalowych stosuje się cztery zasadnicze rodzaje soli [3]:

- chlorkowe sole hartownicze, zawierające głównie BaCl_2 , NaCl i CaCl_2 oraz sole do ich zasilania i regeneracji
- sole saletrzane, których głównymi składnikami są NaNO_3 , KNO_3 , NaNO_2 , K_2CrO_4 i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- sole do obróbki cieplno-chemicznej, zawierające BaCl_2 , NaCl , KCl , CaCl_2 i azotniak
- sole do węglaozotowania kąpielowego, zawierające NaCN , NaCNO , KCN , Na_2CO_3 , KCNO i K_2CO_3 .

Najbardziej rozpowszechnione są sole chlorkowe, natomiast sole cyjankowe i cyjanianowe, z uwagi na silną toksyczność, stosowane są rzadziej. Trudno ustalić, jakie jest sumaryczne zużycie soli chlorkowych w kraju — prawdopodobnie nie przekracza ono 1000 ton rocznie, w przeliczeniu na $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Skład chemiczny świeżych soli chlorkowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
SKŁAD HARTOWNICZYCH SOLI CHLORKOWYCH

Typ soli	Skład chemiczny, %			
	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaCl	CaCl_2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
SH 960	95—97	—	—	3—5
SH 630	72,5—75,0	22,5—25,0	—	1—2
SH 430	30—31	20—21	48—50	0,05—0,2

Sole hartownicze, po stopieniu w piecach solnych, wykazują agresywne działanie w stosunku do wygrzewanych przedmiotów. Substancje zawarte w solach reagują z tlenem z powietrza, hydrolizują z parą wodną, a produkty tych reakcji (Cl_2 , HCl) oddziałują dalej na elementy stalowe zanurzone w kąpeli, po-

wodując m. in. tworzenie FeCl_3 i Fe_2O_3 . Wytrącające się w kąpeli zanieczyszczenia opadają na dno pieca solnego, skąd usuwa się je okresowo (zwykle co tydzień). Zawierają one drobne opilki stali, unoszone na powierzchni wygrzewanych przedmiotów, zanieczyszczenia mechaniczne, popiół, pyły oraz stopione sole i produkty ich rozkładu. Po skrzepnięciu tworzą nieregularne szare bryły o ostrych krawędziach.

Okresowo usuwane są także całe zużyte kąpiele hartownicze, które zawierają jednak znacznie mniej zanieczyszczeń mechanicznych, niż odpady z dna pieców. Konieczność wymiany kąpeli wynika ze względów technologicznych oraz pogarszania się ich jakości, na skutek przebiegających reakcji chemicznych. Wymiana kąpeli jest szczególnie częsta w przypadku hartowania elementów miedzianych (co dwa tygodnie). Odpady soli chlorkowych, z uwagi na zawartość w nich toksycznego baru, w postaci łatwo rozpuszczalnego w wodzie chlorku zalicza się do:

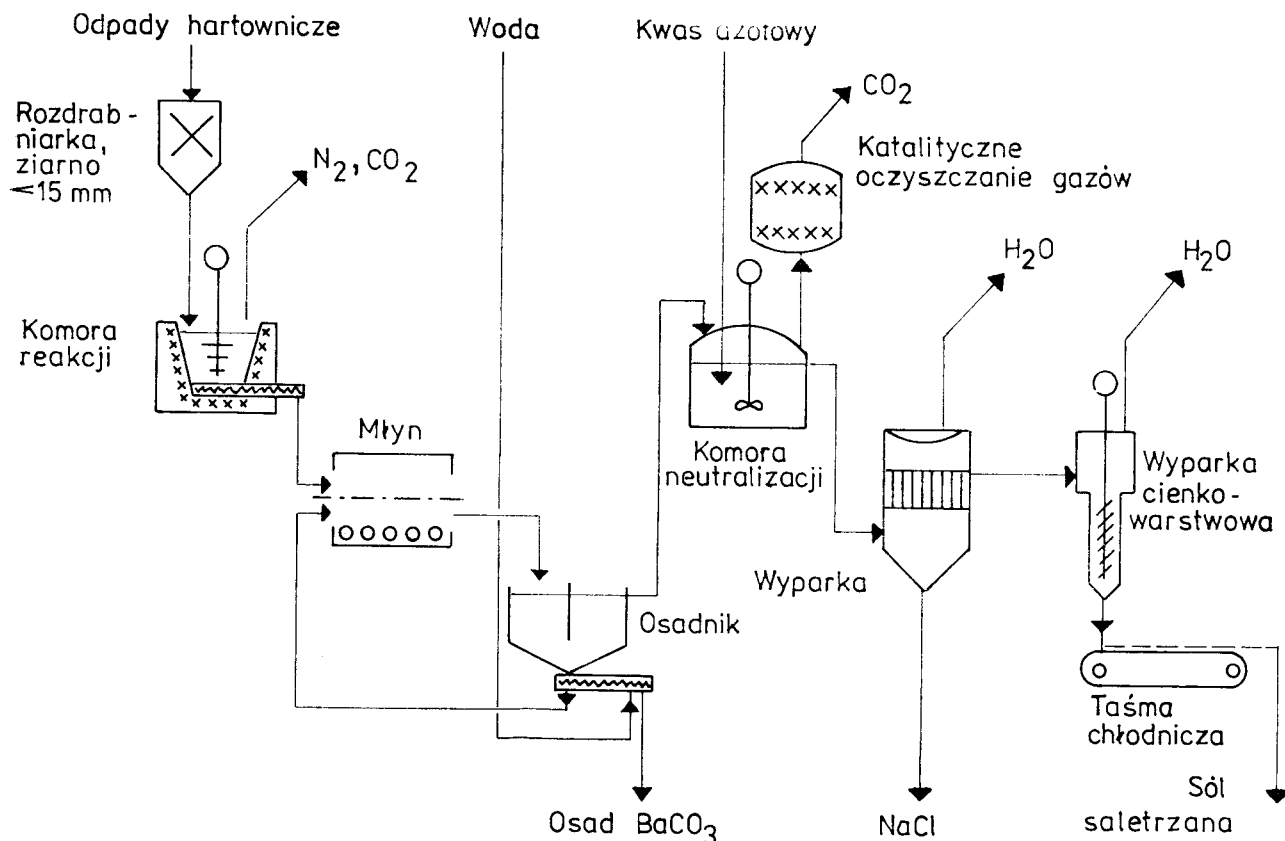
- I kategorii odpadów wg [5]
- II klasy szkodliwości wg [7].

Z uwagi na dobrą rozpuszczalność w wodzie, odpady soli chlorkowych mogą łatwo rozprzestrzeniać się w środowisku (szczególnie w wodach podziemnych i powierzchniowych), w przypadku niewłaściwego ich unieszkodliwiania. Dopuszczalne stężenie baru w wodzie do picia i potrzeb gospodarczych wynosi $1,0 \text{ g Ba/m}^3$.

Metody utylizacji lub unieszkodliwiania soli chlorkowych

Najbardziej racjonalnym rozwiązaniem zagospodarowania odpadów soli jest ich zwrot do producenta w celu regeneracji i przerobu. Rozwiązanie takie było stosowane przez długie lata w RFN, jednak ze względów ekonomicznych firma Degussa — główny producent soli hartowniczych — zrezygnowała z niego. Aktualnie różne odpady hartownicze, w ilości około 5000 ton rocznie, składowane są w szczelnych pojemnikach stalowych w podziemiach wyeksploatowanej kopalni soli Herfa-Neurode. Łącznie, od roku 1973, zdeponowano w niej około 28000 ton zużytych soli [6].

Technologię kompleksowej obróbki termiczno-chemicznej wszystkich podstawowych rodzajów soli hartowniczych opracowała firma Goldschmidt AG [2]. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Schemat instalacji do obróbki termiczno-chemicznej zużytych soli hartowniczych firmy Goldschmidt AG

W wyniku zachodzących procesów i reakcji następuje: rozkład cyjanów i cyjanianów z wydzieleniem N_2 ; wytrącanie $BaCO_3$, a następnie rozpuszczanie w HCl dla uzyskania $BaCl_2$; krystalizacja $NaCl$; krystalizacja KNO_3 i $NaNO_3$. Ze 100 kg odpadów i dodanych 24 kg kwasu azotowego (65%) oraz 37 kg kwasu solnego (30%) uzyskuje się 45 kg soli saletrzanych, 32 kg chlorku barowego i 28 kg chlorku sodowego. Sole te nadają się do ponownego wykorzystania w hartowni. Stopień odzysku $BaCl_2$ wynosi maksymalnie 90%, a soli saletrzanych maksymalnie 60%. Instalacja ta, dla zapewnienia efektywności ekonomicznej, może być wdrożona jedynie w odpowiednio dużej skali. Przy przepustowości 750 ton miesięcznie, koszt przerobu 1 tony odpadów soli jest około 30–50% wyższy, niż koszt składowania w Herfa-Neurode, dopiero przerób 1000 ton miesięcznie, pozwala na obniżenie kosztów jednostkowych do wartości porównywalnych z kosztami składowania.

Badania soli hartowniczych

Przeprowadzono badania składu i właściwości zużytych soli chlorkowych oraz możliwości odzysku z nich siarczanu lub węglanu barowego [4]. Wykonano analizy składu 8 prób zużytych soli chlorkowych i 7 prób odpadów usuwanych z kąpeli chlorkowych. W tabeli 2 porównano zawartości ich głównych składników. Z danych tych wynika, że na ogół odpady zawierają nieco mniej baru niż zużyte sole, natomiast więcej żelaza, a ponadto cynk, chrom,

miedź, ołów i mangan. W tabeli 3 porównano zawartości głównych składników w świeżych solach chlorkowych z ich zawartościami w solach zużytych i odpadach.

Dane te wskazują, że w przypadku soli SH-960 i SH-430 zawartość baru w solach zużytych wynosi 80–101%, a w odpadach 65–93% ich zawartości w solach świeżych. Odpowiednie zawartości sodu wynoszą dla soli zużytych 76,3%, a dla odpadów 81,4–121,5%, natomiast w przypadku wapnia — 72% dla odpadów.

Wyciągi wodne zużytych soli wykonano rozpuszczając 100 g soli w 1 dm³ wody destylowa-

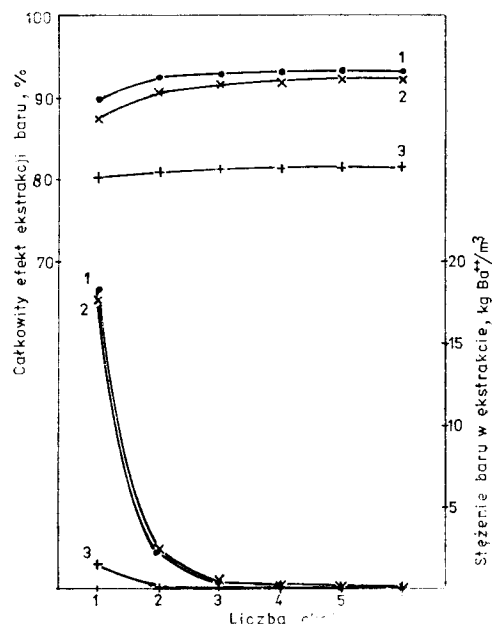
Tabela 2
SKŁAD ZUŻYTYCH SOLI I ODPADÓW HARTOWNICZYCH
WSZYSTKIE DANE W %

Składnik	SH — 960		SH — 630		SH — 430
	zużyta sól	odpad	zużyta sól	odpad	odpad
Bar +	42,98	39,43—41,003	45,0	3,61	18,46
Bar*	n.b.	34,86—36,69	n.b.	3,56	15,98
Sód	0,18—0,45	0,36—0,58	7,13	11,35	6,56
Potas	0,28—0,36	0,49—0,51	0,39	13,83	0,99
Wapń	0,11—0,82	0,72—0,73	1,18	2,44	12,73
Magnez	0,02—0,16	0,03	0,023	0,13	ślady
Żelazo	0,10—23,1	21,49—30,55	0,036	19,52	0,67
Cynk	0,01	0,02	0,009	0,03	0,02
Chrom	0,003—0,09	0,06—1,98	0,003	0,08	0,01
Nikiel	0,005—0,10	0,03—0,04	0,005	0,04	0,01
Miedź	śl.—0,02	0,01	0,005	0,01	0,01
Ołów	0,01—0,02	n.w.	0,015	0,02	0,01
Kadm	n.w.	n.w.	n.b.	n.w.	n.w.
Mangan	0,13	0,16—0,18	n.b.	0,13	0,01
Kobalt	n.b.	n.w.	n.b.	ślady	n.w.
Stront	n.b.	0,12—0,14	n.b.	0,01	0,06

+ — metodą wagową

* — metodą absorpcji atomowej

nej. Rozpuszczeniu uległo 70—100% masy próbki. Głównymi składnikami wyciągu były łatwo rozpuszczalne w wodzie NaCl i BaCl_2 , przy czym odczyn wyciągów był silnie alkaliczny ($\text{pH}=9,7\div 11,3$). Wyciągi zawierały też szereg metali ciężkich, m. in.: 0,3—1,0 g Zn/m^3 , 0,6—2,4 g Ni/m^3 , 0,4 g Cr/m^3 , 0,35 g Cu/m^3 , 1,0—3,8 g Pb/m^3 , 0,15—0,65 g Cd/m^3 i 0,3—2,6 g Fe/m^3 . Ekstrakty wodne z odpadów soli wykonano dwiema metodami. Metoda I polegała na zalaniu 50 g próby wodą destylowaną w ilości 1 dm^3 , wymieszaniu, pozostawieniu na około 24 h, a następnie zdekantowaniu ekstraktu z nad pozostałości. W metodzie II, 50 g odpadu mieszało z 1 dm^3 wody destylowanej przez okres 4 h, a następnie zdekantowano ekstrakt z nad pozostałości. Pozostałość poddano kolejnym pięciu ekstrakcjom przez okres 2 h, każdorazowo z 250 cm^3 wody destylowanej. W tabeli 4 przedstawiono zawartości głównych składników w odpadach, pozostałości po sześciu ekstrakcjach oraz w pierwszym ekstrakcie dla wybranych czterech prób, natomiast na rysunku 2 porównano efektywność wymywania baru z odpadu w kolejnych stopniach ekstrakcji.



Rys. 2 Całkowity efekt ekstrakcji baru i jego stężenie w ekstrakcie w zależności od liczby stopni ekstrakcji (próby 1 i 2 — SH 960, próba 3 — SH 630)

ZAWARTOŚĆ GŁÓWNYCH SKŁADNIKÓW W SOLACH ŚWIEŻYCH, ZUŻYTYCH ORAZ ODPADACH

Tabela 3

Typ soli	Bar, % sm			Sód, % sm			Wapń, % sm		
	Sól świeża	Sól zużyta	Odpad	Sól świeża	Sól zużyta	Odpad	Sól świeża	Sól zużyta	Odpad
Sól SH-960	53,95	42,98*	34,86—36,69	—	—	—	—	—	—
Sól zawierająca 100% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,20	—	46,08—51,80	—	—	—	—	—	—
Sól zawierająca 72% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 28% NaCl	40,47	—	9,31	11,01	—	10,74	—	—	—
Sól SH-630	44,45	45,0*	3,56	9,34	7,13	11,35	—	—	—
Sól SH-430	17,14	—	15,98	8,06	—	6,56	17,64	—	12,73

* bar oznaczono metodą wagową, a w pozostałych próbach metodą absorpcji atomowej

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W ODPADACH, EKSTRAKTACH I POZOSTAŁOŚCI PO EKSTRAKCJI WIELOSTOPNIOWEJ

Tabela 4

Rodzaj próby	Zawartość metali, g/50 g odpadu wyjściowego								Pozostałość po ekstrakcji g/50 g odpadu
	Ba ⁺	Ba ^x	Na	Ca	Fe	Zn	Ni	Cr	
Odpad soli SH-960 (próba 1)	20,518	17,432	0,178	0,367	15,270	0,010	0,022	0,089	
Pozostałość	0,845	0,811	0,028	0,137	12,800	0,002	0,018	0,060	19,965
Ekstrakt I	18,442	—	0,118	0,164	<10 ⁻³	<10 ⁻³	0,001	<10 ⁻³	
Odpad soli SH-630	1,806	1,779	5,693	2,220	9,759	0,016	0,020	0,040	
Pozostałość	0,086	0,018	0,039	0,506	10,154	0,006	0,014	0,025	15,777
Ekstrakt I	1,450	—	6,311	0,627	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³	
Odpad soli SH-430	9,229	7,991	3,382	6,364	0,335	0,008	0,004	0,005	
Pozostałość	0,028	0,004	0,002	0,043	0,273	0,001	0,001	0,002	0,622
Ekstrakt I	9,466	—	3,549	6,459	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³	
Odpad soli SH-960 (próba 2)	19,715	18,346	0,293	0,362	10,744	0,009	0,017	0,031	
Pozostałość	2,521	2,261	0,033	0,148	11,310	0,002	0,018	0,023	22,338
Ekstrakt I	17,318	—	0,105	0,146	<10 ⁻³	<10 ⁻³	0,001	<10 ⁻³	

+ — metodą wagową

x — metodą absorpcji atomowej

Tabela 5
SKŁAD POZOSTAŁOŚCI PO EKSTRAKCJI
JEDNO- I WIELOSTOPNIOWEJ ODPADU SOLI SH-960

Wskaźnik	Ekstrakcja	
	jednostopniowa	wielostopniowa
Pozostałość po ekstrakcji w % masy odpadu wyjściowego	44,28	39,93
Zawartość metali w pozostałości w stosunku do początkowej ilości w odpadzie przed ekstrakcją, %		
Bar	8,0	4,1
Stront	11,1	6,5
Sód	21,2	15,7
Potas	20,2	10,4
Wapń	59,7	37,2
Magnez	80,0	80,0
Żelazo	89,8	83,8
Cynk	50,0	20,0
Nikiel	100,0	81,8
Miedź	100,0	100,0
Chrom	91,0	67,4
Mangan	89,0	87,9

Tabela 5 zawiera porównanie składu pozostałości po ekstrakcji (jedno- i wielostopniowej) odpadu soli SH-960. Dane te wskazują, że w wyniku ekstrakcji wielostopniowej uzyskuje się wyższy stopień usunięcia baru z odpadu, co jest korzystne zarówno z uwagi na jego odzysk, jak i zmniejszenie zawartości w pozostałości, w przypadku usuwania jej na wysypisko. Jednocześnie wymywa się też więcej innych składników, które, co jest korzystne, nie będą usuwane z pozostałością na wysypisko, jednakże zwiększą stopień zanieczyszczenia odzyskanych soli baru. Z rysunku 2 wynika, że efektywna jest co najwyżej 3-krotna ekstrakcja. Potwierdzeniem tych obserwacji są także wyniki analizy mikroskopowej, wykonanej przy użyciu mikroskopu skaningowego sprzężonego z układem do mikroanalizy.

Dalsze badania wykazały, że tylko pierwszy ekstrakt, zawierający wysokie stężenie baru, nadaje się bezpośrednio do jego odzysku. Ekstrakty drugi i trzeci powinny być zatężane przez ponowne użycie do pierwszej ekstrakcji następnej porcji odpadów.

Próby odzysku soli baru z odpadów

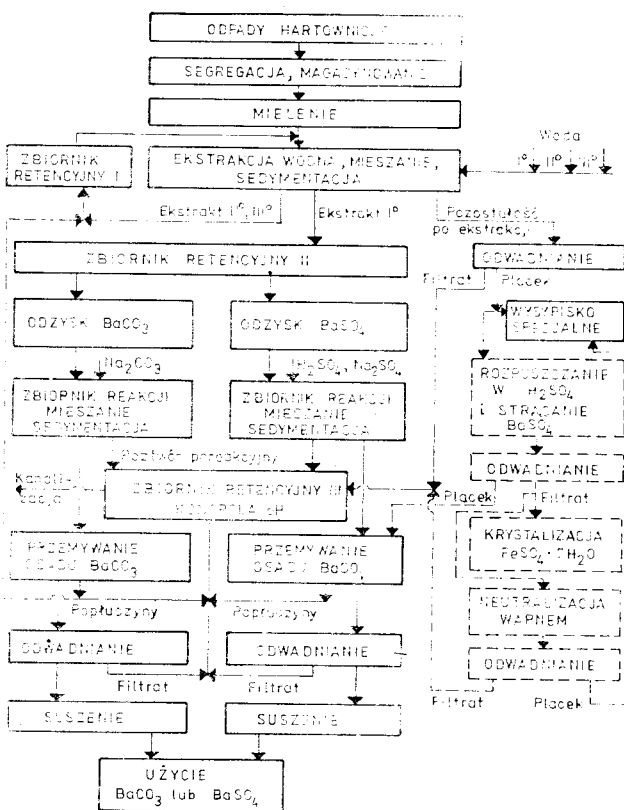
Badania te przeprowadzono wyłącznie przy użyciu odpadów, wychodząc z założenia, że odzysk soli baru z odpadów jest trudniejszy, niż odzysk z mniej zanieczyszczonych zużytych soli. Koncepcja odzysku baru polega na wytrąceniu go z ekstraktu wodnego w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie soli BaSO_4 i BaCO_3 . Próby technologiczne przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Siarczan barowy strącano przy użyciu H_2SO_4 lub Na_2SO_4 , przy czym konieczne było zastosowanie nieznacznego nadmiaru reagentów (2–4%), w stosunku do dawek stechiometrycznych. Stosowanie H_2SO_4 jest mniej korzystne niż Na_2SO_4 , z uwagi na silne zakwaszenie ekstraktu ($\text{pH} \sim 1,4$) i wody po płukaniu siarczanu barowego ($\text{pH} \sim 2,4$) oraz konieczność ich neutralizacji.

Otrzymany drobnokrystaliczny osad siarczanu barowego ma barwę białą i uwodnienie około

40,5%, po zdekantowaniu roztworu poreakcyjnego. Przemyty siarczan barowy, odzyskany z odpadów soli SH-960 i SH-630, zawiera nieznaczne ilości domieszek, jak: Ca, Sr, Si, Al, Na, jednak poniżej wartości dopuszczalnych dla produktów czystych. Znacznie więcej problemów występuje w przypadku odpadów soli SH-430, zawierających mało baru i dużo wapnia, który także tworzy trudno rozpuszczalny siarczan, częściowo współstrącający się z siarczanem barowym, jednak w głównej mierze wytrącający się z opóźnieniem około 20 min w stosunku do BaSO_4 . Głównym składnikiem tego wtórnego osadu, co stwierdzono na podstawie analizy termogravimetrycznej, jest $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, a ponadto zawiera on także sole sodu i potasu.

Węglan barowy strącano z ekstraktu wodnego soli SH-960 przy użyciu Na_2CO_3 , przy czym konieczne było zastosowanie około 10% nadmiaru reagentu, w stosunku do dawki stechiometrycznej. Głównymi zanieczyszczeniami otrzymanego osadu BaCO_3 są: Na_2CO_3 , który można usunąć w znacznym stopniu przez przemycanie (co potwierdzają wyniki orientacyjnej analizy spektralnej, analizy rentgenograficznej oraz analizy termogravimetrycznej), a także SrCO_3 i CaCO_3 , obecne w ilościach dopuszczalnych dla produktu czystego. Uwodnienie osadu węglanu barowego wynosiło około 75%, pH roztworu poreakcyjnego około 10, a pH wody płuczającej mieściło się w granicach 8,3–9,4.

Ogólny schemat technologiczny odzysku siarczanu i węglanu barowego z odpadów soli chlorowych przedstawiono na rysunku 3. Korzystne



Rys. 3 Schemat odzysku soli baru z odpadów hartowniczych

jest prowadzenie równolegle odzysku siarczanu i węglanu barowego, gdyż pozwoli to na wzajemną neutralizację roztworów poreakcyjnych i popłuczyn z przemycania produktów czystych oraz ograniczenie ilości ewentualnych dodatkowych reagentów, niezbędnych dla korekty odczynu przed spustem do kanalizacji. Obok odzysku podstawowego produktu, tj. siarczanu i węglanu barowego, w obydwu układach technologicznych powstają także wtórne zanieczyszczenia wymagające obróbki:

— Pozostałości po ekstrakcji wodnej, w postaci osadu drobnoziarnistego, zawierające głównie bardzo drobne opiłki żelazne oraz pozostały po ekstrakcji bar w postaci węglanu lub tlenku. Odpad ten, po odwodnieniu, można składować bez zastrzeżeń na wysypisku specjalnym. Możliwy jest jednak także odzysk pozostałego baru przez rozpuszczenie odpadu w kwasie siarkowym i strącenie siarczanu żelazawego. Pozostały w roztworze siarczan żelazawy można także odzyskać przez krystalizację w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bądź zneutralizować wodortlenkiem wapniowym.

— Solanka pozostała po strąceniu siarczanu lub węglanu barowego z ekstraktu. Usunięcie NaCl z roztworu jest praktycznie niemożliwe przy zastosowaniu konwencjonalnych technik separacji. Pozostaje jedynie kontrolowane, równomierne usuwanie roztworu do kanalizacji, ewentualnie po rozcieńczeniu wodami z przemycania odzyskanych soli baru. Część tych popłuczyn można recykulować i wykorzystać do ekstrakcji wodnej odpadów (po odrzuceniu pierwszej partii silnie zanieczyszczonej).

Koncepcja gospodarki odpadami soli chlorkowych w kraju

Przeprowadzone badania wykazały, że do odzysku czystych soli baru (siarczanu i węglanu) nadają się tylko odpady soli SH-960 i SH-630. Odpady soli SH-430 zawierają najmniej baru oraz dużo wapnia, który znacznie utrudnia selektywne wytrącenie soli baru. Z szacunkowych danych wynika, że zużycie chlorku barowego do produkcji soli hartowniczych nie przekracza 5–10% ogólnego zużycia związków baru w naszym kraju. Jednocześnie odpady soli hartowniczych są rozproszone w wielu zakładach kraju, co znacznie utrudnia możliwość ich przerobu. Odzysk baru z odpadów możliwy jest tylko w stacji o zasięgu krajowym lub co najmniej makroregionalnym. Najbardziej racjonalnym rozwiązaniem zagospodarowania odpadów soli chlorkowych jest ich

zwrot do producenta (Zakłady Chemiczne Tarnowskie Góry), w celu ponownego przerobu w istniejących liniach technologicznych produkcji związków baru. Zakłady przemysłowe, w których odpady soli powstają, byłyby zobowiązane do ich dostarczenia do przerobu własnym transportem. Zakłady Chemiczne Tarnowskie Góry przyjmowały w przeszłości niewielkie ilości zużytych soli do przerobu, ale zwiększenie skali odzysku baru wymagałoby pełnej analizy efektywności tego przedsięwzięcia i podjęcia stosownych decyzji.

W przypadku podjęcia przerobu odpadów i odzysku baru zakłady powinny korzystać z ulg w podatku obrotowym i dochodowym. Wprowadzenie obowiązku zwrotu odpadów i zużytych soli przy odbiorze świeżych, pozwoliłoby na zwiększenie zakresu kontroli gospodarki nimi i maksymalizację odzysku baru oraz zagwarantowałoby dostawę odpadów do przerobu. Wydaje się też, że odzysk z odpadów soli hartowniczych może być przedmiotem zainteresowania mniejszych zakładów lub spółdzielni, które mogłyby stosunkowo szybko i niedużym nakładem środków uruchomić linię technologiczną przerobu tych odpadów. Odpady soli SH-430, nie nadające się do odzysku baru, mogą być wykorzystane do oczyszczania ścieków przemysłowych, zawierających emulsje olejowe, detergenty i siarczany [1]. Wprowadzenie tego rozwiązania wymagałoby jednak przeprowadzenia wcześniejszych badań technologicznych. Osady pokoagulacyjne, zawierające m. in. siarczany barowe, należałoby (po odwodnieniu) składować na wysypisku specjalnym.

LITERATURA

1. E. GOMÓŁKA, B. GOMÓŁKA: On the Treatment of Industrial Wastewaters Carrying Oily Emulsions, Surfactants and Sulphates. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 1985, 1, s. 91–97.
2. W. MÜLLER: Aufarbeitung von Härtesalzrückständen. W: *Materialien 2/78, Salze und salzhaltige Lösungen*. Umweltbundesamt. E. Schmidt Verlag, Berlin, 1978, s. 29–37.
3. Praca zbiorowa: Poradnik inżyniera. Obróbka cieplna stopów żelaza. WNT, Warszawa, 1977.
4. Praca zbiorowa: Opracowanie metod regeneracji, przeróbki i unieszkodliwiania zużytych soli hartowniczych. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej, seria SPR nr 44/86, Wrocław, 1986 (praca nie publikowana).
5. Rozporządzenie R. M. z dn. 13 stycznia 1986 r. w sprawie opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska i wprowadzanie w nim zmian. *Dz. Ust.* nr 7, 1986, poz. 40.
6. W. SCHENKEL: Sonderabfallbeseitigung in der Bundesrepublik Deutschland. *Wasser, Luft und Betrieb*, 1983, 10, s. 47–51.
7. Tymczasowe wytyczne w sprawie klasyfikowania odpadów. *MAGTiOŚ*, Warszawa, 1980.

M. Sebastian, R. Szpadt

CHARACTERIZATION AND REUSE OF SPENT HARDENING SALTS

Spent hardening salts (which come from a number of metallurgical plants spread throughout the country) are classified as hazardous wastes which call for controlled management. In spite of this, they are predominantly stored on municipal and industrial dump-

sites. Chloride salt wastes contain water-soluble barium chloride as the main component. The composition of these wastes, as well as that of their water extracts are discussed in detail. The concept of, and the technological approach to, barium recovery by precipitation in the form of low-solubility barium sulphate and barium carbonate are presented. Some major principles to a nation-wide management of spent salts and hardening wastes are recommended.