



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.VIII.1963 (P 102 468)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14.IV.1966

Kl. 85 c, 1

MKP C 02 c, 5/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Czesława Bandrowska, Eugeniusz Cudzik,
Daniel Żmuda

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających pięciosiarczki fosforu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających pięciosiarczki fosforu zwłaszcza odpadów z produkcji dwu-2-etyloheksylo-dwutiófosforanu cynku. Związek ten stosowany jako dodatek do olejów i smarów stanowiący inhibitor utleniania i korozji jest produkowany w dużych ilościach, przy czym wielkie utrudnienie tej produkcji stanowi unieszkodliwianie odpadów zawierających pięciosiarczki fosforu, które nie mogą być bezpośrednio kierowane do wód ściekowych.

Sposób unieszkodliwiania tych odpadów nie jest opisany w literaturze. Z ogólnej znajomości właściwości chemicznych pięciosiarczku fosforu można wnioskować, że najwłaściwszy sposób ich unieszkodliwiania polega na rozkładzie w środowisku alkalicznym, zwłaszcza na rozkładzie przy pomocy wapna jako najtańszego z alkaliów. Okazało się, że odpady te traktowane zawieszoną wodorotlenku wapniowego ulegają powolnemu rozkładowi, który należy przyspieszać przez podwyższanie temperatury do około 80—100°. Nawet przy tej temperaturze rozkład pięciosiarczku fosforu przebiega powoli, co stwarza konieczność posługiwania się dużymi urządzeniami do unieszkodliwiania tych odpadów oraz wymaga znacznej ilości pary do wielogodzinnego ogrzewania.

Wynalazek polega na stwierdzeniu, że powolność rozkładu pięciosiarczku fosforu w środowisku alkalicznym związana jest z wtórnym działaniem po-

2

wstających przy tym rozkładzie jonów siarczku. Jeżeli zastosuje się znane odczynniki, które powstający jon siarczku natychmiast wiążą lub utleniają, reakcja rozkładu pięciosiarczku fosforu w środowisku alkalicznym przebiega kilkakrotnie szybciej. Do usuwania powstającego jonu siarczku szczególnie nadaje się wodorotlenek żelazawy, ponieważ wytrąca się siarczki żelazawy, jak również nadaje się podchloryn, który momentalnie utlenia jon siarczku z wydzielaniem siarki. Obie reakcje nie wymagają kosztownych odczynników.

Według wynalazku, odpad zawierający pięciosiarczki fosforu wprowadza się do wodnego środowiska alkalicznego, uzyskanego z zawiesiny wodorotlenku wapniowego, zadaje środkiem utleniającym lub wiążącym jon siarczku i ogrzewa do temperatury około 80—100°. Jeżeli jako środek utleniający jon siarczku stosuje się wapno chlorowane, które składa się jak wiadomo z podchlorynu i wodorotlenku wapniowego, zawarty w nim wodorotlenek wystarcza całkowicie jako środek alkalinizujący, wobec tego samo wapno chlorowane może służyć do przeprowadzenia rozkładu. Jeżeli stosuje się wodorotlenek żelazawy jako środek wiążący jon siarczkowy, należy stosować łącznie wapno palone lub gaszone i siarczan żelazawy.

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku wystarcza ogrzewanie mieszaniny w ciągu co najwyżej 1 godziny zamiast kilku godzin jak przy stosowaniu samego tylko wapna. Wobec tego, urzą-

dzenia do unieszkodliwiania mogą być kilkakrotnie mniejsze, jak również znacznie mniejsze jest zużycie pary grzejnej. Po przeprowadzeniu rozkładu według wynalazku, w jednej lub drugiej odmianie, uzyskuje się zawiesinę stosunkowo łatwo osadzającą się w osadnikach. Ciecz jako nieszkodliwą odprowadza się do kanalizacji, a osad wyrzuca się na zwał.

Przykład I. Do reaktora z mieszaniną o pojemności 2 m³ wprowadzono 10 kg odpadu zawierającego głównie P₂S₅, 1000 litrów wody i 160 kg siarczanu żelazawego. Po uruchomieniu mieszaniną i rozpuszczeniu siarczanu żelazawego wprowadzono 60 kg wapna palonego i ogrzewano mieszaninę do wrzenia. Po jednej godzinie gotowania zawartość reaktora ochłodzono i spuszczone do osadnika. Sklarowaną ciecz po rozcieńczeniu wodą w stosunku 1:20 odprowadzono do kanalizacji, a szlam wyrzucano na zwał.

Badając w próbie proces sedymentacji stwierdzono następujące zależności:

gęstość zawiesiny po neutralizacji	1,080 g/cm ³
gęstość szlamu po sedymentacji	1,135 g/cm ³

	0,65 litra/litr zawiesiny
ilość suchej substancji w zawieszynie	150 g/litr
czas sedymentacji	4 godziny

Otrzymany po sedymentacji roztwór po dowolnie długim staniu, nie wykazywał obecności jonu S²⁻.

Przykład II. Do reaktora pojemności około 4 m³ wprowadzono 10 kg odpadu zawierającego głównie P₂S₅, 1000 litrów wody i 140 kg wapna chlorowanego, o zawartości 35% Cl₂ i ogrzewano do około 80—90°. Gdy występowało pienienie likwidowano je przez dodatek małych ilości odpadko-

wego oleju mineralnego. Po upływie godziny pozostawiono zawartość reaktora do ochłodzenia, a następnie spuszczone ją do osadnika. Sklarowaną ciecz odprowadzono do kanalizacji rozcieńczając ją wodą w stosunku 1:20, a osad wyrzucono na zwał.

Badanie w próbie procesu sedymentacji wykazało następujące zależności:

gęstość zawiesiny po neutralizacji	1,092 g/cm ³
gęstość szlamu po sedymentacji	1,213 g/cm ³

ilość szlamu po sedymentacji	0,4 litra/litr zawiesiny
------------------------------	--------------------------

ilość suchej substancji w zawieszynie	80 g/litr
czas sedymentacji	4 godziny

Roztwór nie wykazywał obecności siarczku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób unieszkodliwiania odpadów zawierających pięciosiarczek fosforu zwłaszcza odpadów z produkcji dwu-2-etyloheksylo-dwutiofosforanu cynku przez rozkład pięciosiarczku fosforu w wodnym środowisku alkalicznym zwłaszcza w środowisku wodorotlenku wapniowego, w temperaturze 80—100°C, **znamienny tym**, że rozkład prowadzi się w obecności dowolnego znacznego środka wiążącego lub utleniającego jon siarczkowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący jon siarczkowy stosuje się wodorotlenek żelazowy, który uzyskuje się w mieszaninie reakcyjnej przez dodanie siarczanu żelazawego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek utleniający jon siarczkowy stosuje się wapno chlorowane.