



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254 776

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 08 85
(21) PV 5622-85

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/42

(40) Zveřejněno 11 06 87
(45) Vydáno 01 02 89

(75)
Autor vynálezu

MAKOVSKÝ LEOPOLD ing.,
ŠNUPÁREK JAROMÍR st. ing. CSc.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,
SMRČKA JINDŘICH ing., PARDUBICE,
ŠKAVA JOSEF ing., OSTRAVA,
DRÁBEK JAN ing., PARDUBICE

(54)

Způsob odstraňování alkalických katalyzátorů z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv

Řešení se týká odstraňování katalyzátorů z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv stykem roztoků s katexem po dobu potřebnou ke snížení pH roztoku pojiva a následným odstraněním zbytků pojiva z katexu extrakcí vodou vícestupňovým postupem. Extrakce se provádí protiproudě průtokem vody vrstvou katexu₃ rychlostí 0,5 až 25 m³/h, vztaženo na 1 m katexu, při teplotě 15 až 45 °C. Při použití vícestupňového postupu se pro první stupeň extrakce použije voda obohacená pojivem, v dalších stupních pak postupně voda s koncentrací pojiva nižší, než má voda použitá pro každý předcházející stupeň. Pro poslední stupeň extrakce se použije voda čistá. Extrakt získaný ze stupně vyššího se s výhodou použije pro extrakci ve stupni nižším.

Vynález se týká způsobu odstraňování alkalických katalyzátorů z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv.

Fenolformaldehydová rezolová pojiva se vyrábí kondenzací fenolu formaldehydem v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 3 v přítomnosti alkalického katalyzátoru, zpravidla hydroxidu sodného, barnatého nebo vápenatého, ve vodném prostředí. Rezolových pojiv je velmi mnoho druhů. Pro některé účely, např. pro zpevňování vláknitých izolačních materiálů se vyžadují rezolová pojiva bez obsahu popelovin, tj. pojiva zbavená katalyzátorů, aby byla snížena navlhavost izolačních materiálů. Na odstraňování alkalických katalyzátorů z rezolových pojiv jsou známy 2 metody. První spočívá ve vysrážení alkalie vhodnou kyselinou a odstranění sraženiny filtrací nebo jinou separací. Podle druhé metody se rezolové pojivo zbaví kationtů pomocí vhodného iontoměniče. Získávání bezpopelného rezolového pojiva zbaveného minerálních iontů je uvedeno v čs. A0 č. 222 478, podle něhož se alkalie z vodného, rezolového roztoku odstraní kontaktem se slabě kyselým karboxylovým měničem iontů na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny v min. 1,5 násobném, stechiometrickém přebytku iontoměniče podobu potřebnou k dosažení hodnoty pH 6,6 až 8. Stechiometrický přebytek iontoměniče přináší výhodu v urychlení průběhu deionizace rezolu, neboť difuzní pochody, nutné k výměně iontů v iontoměniči, probíhají v převážné míře v jeho povrchových

vrstvách. Vzhledem k tomu, že karboxylové měniče iontů na bázi polyakrylové a polymethakrylové kyseliny mají relativně vysokou výměnnou kapacitu, je vlastní deionizace rezolového pojiva iontoměníčem dobře technicky zvládnutelná a rychlá. Pro opakování deionizační operace je ovšem třeba iontoměníč zbavit zbytků rezolu a provést jeho regeneraci kyselinou - převést jej zpět do H-formy. Odstranění zbytků pojiva z iontoměníče je nezbytně nutné, neboť jinak by došlo při jeho styku s regenerační kyselinou k jeho vysrážení, a tím znehodnocení iontoměníče pro další práci. Vzhledem k tomu, že vlastní regenerace ionexu kyselinou a pak odstranění jejich zbytků vodou není zvláště náročnou operací, soustředí se hlavní problém celého postupu na odstranění zbytků rezolu z iontoměníče. Rezol lze z iontoměníče odstranit extrakcí vodou. Vyprání však musí být dokonalé a je tedy nutno užít značné množství pracích vod obsahujících po praní převážně nízkou koncentraci rezolu. Problémem je další zpracování těchto pracích vod, protože při jejich likvidaci by docházelo ke ztrátám rezolu, i když jeho koncentrace v pracích vodách je v průměru nízká. Část těchto vod, s vyšším obsahem rezolu, lze příp. využít k částečnému naředění hlavního podílu produktu. Hlavním problémem jsou však vody s nízkým obsahem rezolu. Tyto vody lze také zpracovat tak, že se podrobí alkalické kondenzaci za teplot 80 až 100 °C po dobu odpovídající dosažení takového kondenzačního stupně, že po okyselení dojde k vysrážení pryskyřice s možností jejího dalšího zpracování. Při nízké koncentraci rezolu ve vodě tento postup není ovšem příliš ekonomicky výhodný. Dále lze tyto vody zahustit odpařením nebo je vypouštět do odpadních vod. Odpařování je však energeticky i nákladově velmi náročná operace a navíc je nebezpečí zhoršení kvality získaného rezolu, neboť tepelnou expozicí dochází k vyššímu stupni kondenzace rezolů a snížení rozpustnosti rezolu ve vodě. Vypouštění pracích vod do odpadních vod je zase zcela nežádoucí ať už s ohledem na znečištění vodního toku, tak i pro nákladnost, příp. dodatečného čištění v čistírně odpadních vod.

Problém odstranění a využití zbytků rezolu z ionexu při ionexovém způsobu odstranění katalyzátorů z rezolových pojiv řeší čs. AO č. 23 828. Podle tohoto autorského osvědčení se počítá s dokonalou extrakcí zbytků rezolu z iontoměniče vodou, přičemž potřebná voda se získá odpařením vody z veškerého získaného extraktu a její kondenzací. Uzavřený vodní cyklus umožňuje zcela bezodpadový postup. Zahušťování se provádí za vakua při teplotě 40 až 70 °C a získává se produkt běžné koncentrace. Nevýhodami tohoto postupu je však jednak energetická náročnost, spotřeba tepla a chladicí vody a jednak nedostatečná záruka, že z extrakcí získaný produkt, který prošel tepelným namáháním v odparce bude také plně hodnotný, srovnatelný s hlavním podílem rezolového pojiva, zejména z hlediska mísitelnosti s vodou a skladovatelnosti.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob odstranění alkalických katalyzátorů z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv stykem těchto rezolů s katexem po dobu potřebnou ke snížení pH roztoku pojiva na hodnotu 6,7 až 7,8 s následným odstraněním zbytků pojiva z katexu extrakcí vodou víceetapovým postupem. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se extrakce pojiva z katexu provádí protiproudě průtokem vody vrstvou katexu rychlostí 0,5 až 25 m³/h, vztaženo na 1 m³ katexu měniče, při teplotě 15 až 45 °C. Pro první stupeň extrakce se použije voda obohacená pojivem, v dalších stupních pak postupně voda s koncentrací pojiva nižší než má voda použitá pro každý předcházející stupeň extrakce a pro poslední stupeň extrakce se použije voda čistá. Extrakt získaný ze stupně vyššího se s výhodou použije pro extrakci ve stupni nižším.

Předložený vynález má řadu výhod. Způsob, který je založen na extrakci fenolformaldehydového rezolového pojiva z katexu přesně specifikovaným postupem především umožňuje minimální spotřebu prací vody, dále poměrně ostré dělení koncentrovanějších podílů extraktu, vhodných k dalšímu využití

jako zředěného pojiva, odpovídá s velm. malým obsahem rezolu, u kterých může přicházet v úvahu buď likvidace jako odpad, ale především jsou tyto podíly vhodné pro extrakci dalšího rezolu ve více stupních, před závěrečným stupněm extrakce katexu čistou vodou.

Tok vody vrstvou katexu za uvedených podmínek se blíží "pístovému toku", což umožňuje jen minimální míchání kapalných vrstev mezi sebou. Pomalý postup kapaliny vrstvou iontoměniče spolu s optimální teplotou vytváří vhodné podmínky pro intenzivní difuzi rezolu z povrchových vrstev iontoměniče. Horní hranice teploty je dána s ohledem na minimální tepelné namáhání rezolu. Pracuje-li se za uvedených podmínek dochází k typickému zlomu na křivkách závislosti koncentrace rezolu/proteklý objem, kdy v 1. fázi dochází k rychlému poklesu koncentrace a ve 2. fázi již dosažená nízká koncentrace klesá velmi pomalu až k extrémně nízkým hodnotám. Takto se v 1. fázi odstraní až více než 99 % rezolu z ionexu a pouze zbytek je obsažen v extraktu z 2. fáze. Typický průběh uvedené závislosti odpovídá charakteru převodu hmoty, tj. rezolu z ionexu do proudící vody. V 1. fázi jde převážně o vytlačování rezolového pojiva z meziprostorů ionexových částic, a jejich povrchový oplach, zatímco ve 2. fázi jde o difuzi z povrchu ionexových částic. Zlom křivek na uvedené závislosti může být ostrý nebo pozvolnější podle toho jak dalece bylo dosaženo optimálních podmínek. Čím je zlom ostřejší, tím je postup účinnější. Zahrneme-li však další hlediska, např. provozní nebo ekonomická, může být výhodné pracovat i za jiných, než optimálních podmínek. Z toho také vychází i různé možné varianty skutečného pracovního využití. Obecně nejvýhodnější se jeví postup takový, kdy 1. část extraktu rezolu obsahující min. 99 % rezolu z ionexu se oddělí zvlášť, jako zředěný, ale ještě relat. koncentrovaný produkt a využije se buď přímo k pojení vláken, a nebo se přidá k základnímu produktu, i když se celková konc. hotového pojiva poněkud sníží. Druhou část extraktu, s malým

obsahem rezolu je výhodné použít jako prací vodu pro další extrakci s tím, že se pracuje ve 2 stupních: v 1. stupni se využije 2. extrakt z předcházející extrakce a ve 2. stupni se použije čistá voda. Takto se 2. extrakt stále vrací do další extrakce a produkuje se pouze koncentrovanější podíl. Za určitých podmínek může být výhodné pracovat obdobným způsobem i ve 3, případně i více stupních s tím, že jednotlivé frakce extraktu se vrací postupně v pořadí s klesající koncentrací rezolu a na závěr je vždy použita čistá voda. S počtem stupňů však bude stoupat rozsah zařízení i náročnost obsluhy, takže více než 2 stupně by přicházely v úvahu jen ve specifických podmínkách, pro získání jiných výhod.

K bližšímu osvětlení postupu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Kondenzací 1 659 kg fenolu, 3 674,7 kg formaldehydu s obsahem 37,24 % hmot. formaldehydu a 3,5 % hmot. methanolu a 237,8 kg roztoku hydroxidu sodného s obsahem 35,27 % hmot. hydroxidu sodného při teplotě 60 °C po dobu 3 hodin se získá fenolformaldehydové rezolové pojivo v množství 5 571,5 kg s obsahem 44,10 % hmot. sušiny (sušení při 150 °C 2 hodiny), které se ochladí na 30 °C. Toto pojivo obsahuje 4,7 % hmot. volného fenolu a 4,4 % hmot. volného formaldehydu. Hodnota pH činí 9,01. Získané rezolové pojivo se deionizuje kontaktem a vrstvou katexu Ostion KM. K deionizaci se použije 1 m³ katexu v nabobtnalém a v regenerovaném stavu (v H-formě). Katex je umístěn v koloně o průměru 1 785 mm, mezi dvěma tryskami opatřenými dny. Trysky umožňují průtok kapaliny, ale zadržují částičky katexu. Rezolové pojivo se ze zásobní nádrže čerpe do spodku kolony a vrchem zase přepadá zpět do nádrže. Po cca dvouhodinové cirkulaci klesne pH

pojiva na 7 až 7 2 a cirkulace se zastaví. Tím se získá hlavní podíl bezpopelného pojiva s obsahem 42,09 % hmot. sušiny (2 h při 150 °C).

Extrakce zbytků pojiva z vrstvy katexu se provede ve dvou stupních. V 1. stupni extraktem získaným ve 2. stupni předchozí várky a ve 2. stupni čistou vodou. V obou stupních se pracuje při teplotě 20 až 35 °C a rychlostí průtoku 1,5 až 3 m³/h. Z 1. stupně extrakce se získá 2 114 kg extraktu s obsahem 16,1 % hmot. sušiny a z druhého stupně 2 000 l extraktu s obsahem 0,07 % hmot. sušiny rezolu. První extrakt se použije jako zředěné rezolové pojivo, druhý extrakt k extrakci v 1. stupni následující várky. Regenerace katexu zředěnou kyselinou a jeho vyprání se provede o sobě známým způsobem.

Příklad 2

Příprava rezolového pojiva a jeho deionizace se provede stejným způsobem a na stejné aparatuře jako v příkladu 1. Extrakce zbytků pojiva se v tomto případě provede třístupňovým postupem při teplotě 40 až 45 °C. Pod dno deionizátoru se postupně přivádí druhý a třetí extrakt z předcházející várky a posléze čistá voda. Množství extraktu v jednotlivých stupních je cca 2 000 l. Rychlost přívodu kapaliny je 15 m³/h. Získá se první extrakt s obsahem 28 % hmot. sušiny, druhý a třetí extrakt se použijí jako prací vody v následující várce, a to ve třetím a druhém stupni extrakce. Smícháním prvního extraktu s původním pojivem se získá 7 054 kg rezolového pojiva s obsahem 37,6 % hmot. sušiny. Zbytek rezolu v katexu je po extrakci zanedbatelný. Jeho regenerace se provede známým způsobem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

254 776

- 1 Způsob odstraňování alkalických katalyzátorů z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv stykem těchto roztoků s katexem po dobu potřebnou ke snížení pH roztoku pojiva na hodnotu 6,7 až 7,8 a následným odstraněním zbytků pojiva z katexu extrakcí vodou vícestupňovým postupem, vyznačující se tím, že extrakce se provádí protiproudě průtokem vody vrstvou katexu rychlostí 0,5 až 25 m³/h, vztaženo na 1 m³ katexu, při teplotě 15 až 45 °C, přičemž se pro první stupeň extrakce použije voda obohacená pojivem, v dalších stupních pak postupně voda s koncentrací pojiva nižší než má voda použitá pro každý předcházející stupeň a pro poslední stupeň extrakce se použije voda čistá.

- 2 Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že extrakt získaný ze stupně vyššího se s výhodou použije pro extrakci ve stupni nižším.