

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 145

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 2483-88.U
(22) Přihlášeno 12 04 88

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 08 L 67/06

(75)
Autor vynálezu

HUSÁK JIŘÍ ing. CSc., REČANY NAD LABEM,
BALCAR MIROSLAV ing. CSc., SEZEMICE,
NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., CHRUDIM,
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Polymerační způsob zpracování odpadu
vznikajícího při aplikaci nenasycených
polyesterových pryskyřic

(57)

Řešení spočívá v tom, že se k od-
padu po případném přidavku polymerač-
ních iniciátorů a urychlovačů přidají
při teplotě 10 až 100° C organické vý-
ševroucí kapaliny, nemísitelné nebo
omezeně mísitelné s vodou, pak se odde-
stilují při teplotě 40 až 130° C orga-
nická rozpouštědla, přičemž polymerace
schopné podíly přejdou v pevný polymer,
načež se ze vzniklé suspenze tohoto
polymeru odstraní organické vyševroucí
kapaliny sedimentací či filtrací a
následnou destilací s vodní parou a
zbylá fáze polymeru se usuší a zlikvi-
duje známými postupy nebo se vrátí zpět
do výrobního procesu.

Vynález se týká polymeračního způsobu zpracování odpadu, vznikajícího při aplikaci nenasycených polyesterových pryskyřic.

Při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic na sklolamináty nebo při jejich aplikaci jako nátěrové, zalévací apod. hmoty je nutno po ukončení výrobního cyklu zbavit výrobní zařízení zbytků polyesterové pryskyřice, obsahující kromě iniciátorů a urychlovačů polymerace často i pigmenty, plniva apod. Toto čištění se provádí dvojitým způsobem. U prvního způsobu jde o odstraňování zbytků pryskyřice pomocí rozpouštědel. Používá se přitom jen samotného acetonu, methylenchloridu apod. nebo směsí rozpouštědel, sestávajících např. z alkoholů, ketonů, esterů, eventuálně i aromatických uhlovodíků. Druhým způsobem je oplach zařízení vodným roztokem hydroxidu sodného nebo vodnými roztoky saponátů s dalšími přísadami. Druhý způsob je používán zřídka, protože představuje použití buď žíravých vodných roztoků nebo roztoků velmi drahých aditiv, nehledě na obtížné dodatečné sušení zařízení od zbytků vlhkosti. Při prvním způsobu čištění rezultují značné objemy odpadu, obsahujícího především znehodnocená rozpouštědla, jejich podíl v odpadu bývá až 90 % hmot. Tento odpad se buď spaluje přímo, což je krajně neekonomické řešení, nebo se z něho rozpouštědla zčásti buď volně odpaří nebo regenerují a zahuštěný materiál postupuje buď na skládku pevného odpadu nebo se znovu zpracovává s komerční nenasycenou polyesterovou pryskyřicí na produkt jen podřadnější kvality, přičemž se opět ztrácí rozpouštědla zbylá v zahuštěném odpadu. V některých případech se odpadní materiál vloží do pytle z umělé hmoty, při vyšší teplotě se z něho odpaří větší část rozpouštědel a gelovitý zbytek se značným obsahem rozpouštědel postupuje na skládku pevného odpadu.

Náročnější ekonomická kritéria a zpřísněné ekologické předpisy na ochranu ovzduší, vodních zdrojů a půdního fondu se vyžadují, aby docházelo jednak ke vzniku minimálního kvanta finálních odpadů, jednak aby byla zajištěna maximální regenerace cenných rozpouštědel.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je polymerační způsob zpracování odpadu, vznikajícího při aplikaci nenasycených polyesterových pryskyřic a obsahujícího organická rozpouštědla, iniciátory a urychlovače polymerace, nenasycenou zčásti nepolymerovanou polyesterovou pryskyřicí, případně i pigmenty, plniva a drobné nečistoty. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se nejprve k odpadu, po případném přidávku polymeračních iniciátorů a urychlovačů v množství až 1 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost odpadu, přidají při teplotě 10 až 100 °C organické výševroucí kapaliny s teplotou varu 140 až 210 °C, zejména alifatické uhlovodíky, nemísitelné nebo omezeně mísitelné s vodou a v množství jež odpovídá pětině až dvojnásobku hmotnosti odpadu. Pak se při teplotě 40 až 130 °C oddestilují přítomná organická rozpouštědla, přičemž polymerace schopné podíly v odpadu přejdou v pevný polymer, načež se ze vzniklé suspenze tohoto polymeru, případně obsahujícího pigmenty a plniva, odstraní sedimentací či filtrací a následnou destilací s vodní parou organické výševroucí kapaliny a nakonec se zbylá fáze pevného polymeru usuší a zlikviduje známými postupy nebo se po úpravě vrací zpět do výrobního procesu.

Jak je z popisu vynálezu patrné, tak konečnými výstupy z postupu zpracování je jednak pevná fáze polymeru, případně směs pevného polymeru s pigmenty, plnivem apod. a rozpouštědla, použitá k oplachu zařízení. Pevná fáze je bez zápachu a neobsahuje již žádná rozpouštědla. Při postupu podle vynálezu se dosahuje až 98 % regenerace oplachových rozpouštědel. To má význam i pro techniku oplachu: dá se používat, vzhledem k prakticky 100 % regeneraci i rozpouštědel sice dražších, ale méně těkavých než je např. aceton, jako jsou např. estery a tím se dosáhne jednak menších ztrát rozpouštědel, jednak je omytí zařízení účinnější.

Vynález umožňuje zpracovat především i odpad, který je již ve formě souvislého bloku gelu, obsahující případně i pigmenty a plniva. Liší se ovšem náročnost předúpravy odpadu: v případě gelu je třeba provést jeho desintegraci do formy drobnějších individuálních částic, aby se urychlil přechod rozpouštědel do výše vroucí organické kapaliny. Toto rozmělnění gelu je možno provést jak před jeho přidáváním do výševroucí organické kapaliny, tak spolu s touto kapalinou běžnými mechanickými způsoby, a to buď mimo nebo ve vlastním destilačním zařízení.

Zpravidla není třeba přidávat do odpadu iniciátory a urychlovače polymerace, protože tyto materiály jsou už v určitém podílu v materiálu obsaženy. Jen v případě, když odpad je nadměrně "starý", např. více než rok, urychlí jejich přídavek polymeraci.

Volba organických kapalin s teplotou varu 140 až 210 °C je dána třemi faktory. Není žádoucí, aby se páry těchto kapalin dostávaly do destilátoru regenerovaných rozpouštědel ve značnější míře. Tím by se snižovala jednak jejich omývací účinnost, resp. by zůstávaly neodpařené na zařízení. Naproti tomu je žádoucí, aby jejich odchod při destilaci s vodní parou byl dostatečně rychlý. Těmto dvěma požadavkům nejlépe vyhovují alifatické uhlovodíky s teplotou varu 140 až 210 °C, resp. jejich směsi, což je tzv. lakový benzín. Jako výševroucí kapaliny mohou fungovat i aromatické uhlovodíky s teplotou varu nad 150 °C, jako je např. diethylbenzen apod. Obě tyto skupiny splňují třetí požadavek, tj. praktickou nerozpustnost ve vodě a naopak, což vede k rychlému dělení organické a vodné fáze při destilaci vodní parou. Z hlediska ceny a toxikologické nezávadnosti představuje pak tzv. lakový benzín optimální řešení.

Z aparaturního hlediska je výhodou to, že jak regeneraci rozpouštědel, tak i destilaci vodní parou můžeme provádět za atmosférického tlaku na korozně nenáročném zařízení. První fázi zpracování, tj. oddestilování rozpouštědel, můžeme provádět stupňově nebo polokontinuálně, tj. do destilačního zařízení nasadíme např. zprvu jen část odpadu s výše vroucí organickou kapalinou a po oddestilování části rozpouštědel, tj. po zmenšení náplně zařízení přidáme další část odpadu, resp. tento odpad můžeme připouštět kontinuálně tak dlouho, dokud nevznikne suspenze o přijatelné koncentraci tuhé fáze, načež přistoupíme po dosažení teploty 120 až 130 °C k fázi zpracování odpadu přeháněním vodní parou.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Výchozím odpadem byla suspenze pigmentů, plniv a částíček zgelovatělé nenasycené polyesterové pryskyřice v acetonu. Do vařáku regenerační aparatury, opatřeného míchadlem, bylo nasazeno 2 380 hmot. dílů suspenze a za míchání se začalo s destilací, která probíhala při teplotě kapaliny ve vařáku od 56 do 114 °C. Po oddestilování prvních 405 hmot. dílů rozpouštědla se přidalo 405 hmot. dílů lakového benzínu. Po oddestilování dalších 405 hmot. dílů rozpouštědla bylo přidáno dalších 405 hmot. dílů lakového benzínu a pokračovalo se v destilaci až do teploty ve vařáku 114 °C, kdy bylo oddestilováno celkem 1 728 hmot. dílů rozpouštědla. Nyní byla suspenze ochlazená na cca 40 °C, ponechána 15 min v klidu a pak bylo vakuem odsáto 615 hmot. dílů lakového benzínu a ke zbytku přidáno 1000 hmot. dílů vody a za míchání se začalo s oddestilováváním lakového benzínu. Teplota destilujících par stoupala nyní z cca 83 na 99 °C, kdy po oddestilování 205 hmot. dílů lakového benzínu byla destilace ukončena. S 205 hmot. díly lakového benzínu, resp. celkového organického desti-

látku odešlo 465 hmot. dílů vody. Po ochlazení byla z vařáku vylita suspenze pevné fáze ve vodě na filtr, odsáta a při 100 °C usušena. Získalo se celkem 510 hmot. dílů produktu pískovitého charakteru. Odsátý i oddestilovaný lakový benzín a vodný destilát z destilace s vodní parou byly použity pro další operaci zpracování odpadu. Podíl 510 hmot. dílů pevné fáze ve 2 380 hmot. dílech odpadu odpovídal cca 21,5 % sušiny, což bylo potvrzeno i orientačním stanovením sušiny v odpadu.

Příklad 2

Do aparatury, jako v příkladu 1, bylo nasazeno 1 530 hmot. dílů suspenze gelu nenasycené polyesterové pryskyřice ve směsi rozpouštědel, obsahující methylacetát, ethylacetát, methanol, aceton, isobutylacetát apod. K této násadě bylo za míchání přidáno 810 hmot. dílů lakového benzínu a směs byla intenzivně míchána po dobu 3 h. Pak byly přidány 3 hmot. díly pasty benzoylperoxidu v dibutylftalátu a započato s destilací. Teplota destilujících par přitom stoupala z 53 na 85 °C, v této fázi odešlo cca 1 290 hmot. dílů destilátu. Směs byla nyní ochlazená na cca 40 °C a přidáno k ní dalších 1 270 hmot. dílů suspenze gelu, po dobu 2 h míchána, načež byla opět oddestilována rozpouštědla při teplotě jejich par 60 až 91 °C, kdy ustávala destilace. Získalo se v této fázi cca 1 175 hmot. dílů rozpouštědel. Po ochlazení na cca 40 °C a stání po dobu cca 15 min bylo odsáto cca 435 hmot. dílů lakového benzínu. Ke zbylé suspenzi bylo přidáno cca 1 200 hmot. dílů destilované vody a při teplotě destilujících par 92 až 99,5 °C regenerováno 345 hmot. dílů lakového benzínu. Poté byla suspenze ochlazená, pískovitý polymer odfiltrován a při 100 °C po dobu cca 2 h usušen. Jeho výtěžek byl cca 230 hmot. dílů, což odpovídá cca 9,5 % hmot. celkové násadě odpadu. Regenerovaná rozpouštědla byla použita k novému oplachu, oba podíly regenerovaného lakového benzínu i vodná fáze z destilace s vodní parou byly nasazeny při nové regeneraci. Získaná pevná fáze polymeru byla rozemleta a použita jako plnivo do lisovacích hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polymerační způsob zpracování odpadu vznikajícího při aplikaci nenasycených polyesterových pryskyřic a obsahujícího organická rozpouštědla, polymerační iniciátory, urychlovače, nenasycenou, zčásti napolymerovanou polyesterovou pryskyřici, případně pigmenty, plniva a drobné mechanické nečistoty, vyznačující se tím, že se nejprve k odpadu, po případném přidávku polymeračních iniciátorů a urychlovačů v množství až 1 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost odpadu, přidají při teplotě 10 až 100 °C organické výševroucí kapaliny s teplotou varu 140 až 210 °C, zejména alifatické uhlovodíky, nemísitelné nebo omezeně mísitelné s vodou a v množství, jež odpovídá pětině až dvojnásobku hmotnosti odpadu, pak se při teplotě 40 až 130 °C oddestilují přítomná organická rozpouštědla, přičemž polymerace schopné podíly v odpadu přejdou v pevný polymer, načež se ze vzniklé suspenze tohoto polymeru, případně obsahující pigmenty a plniva, odstraní sedimentací či filtrací a následnou destilací s vodní parou organické výševroucí kapaliny a nakonec se zbylá fáze pevného polymeru usuší a zlikviduje známými postupy nebo se po úpravě vrací zpět do výrobního procesu.