



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 605

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 09 77
(21) PV 5702-77

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 02 F 1/00

(40) Zveřejněno 29 06 79
(45) Vydáno 15 04 1984

(75)

Autor vynálezu

PASEKA LUBOMÍR JUDr , BRNO, MUTL SILVESTR RNDr , CSc PRAHA
ŠAJER LUBOMÍR ing. VŘENO pod PRADĚDEM

(54)

Způsob recirkulace vod v lepidlovém hospodářství při výrobě
dřevotřískových a aglomerovaných desek

Vynález řeší zamezení vzniku odpadních vod obsahujících lepidlivou směs z výroby dřevotřískových a aglomerovaných desek v nábytkářském a dřevozpracujícím průmyslu. Na vody s obsahem lepidlivých směsí se působí jednak pro úpravu pH na hodnotu vyšší než pH hodnota = 7 alkalizačními činidly např. hydroxidem amonným nebo sodným, jednak pro stabilizaci podmínek reaktivity lepidlivých součástí případným dávkováním lyofobních látek, např. polymerovaných derivátů kyseliny akrylové, produktů hydrolýzy hlinitých, železitých, železnatých nebo barnatých solí, aktivované kyseliny křemičité, škrobu nebo přírodních jílovitých látek typu bentonitu

Vynález se týká způsobu recirkulace vod v lepidlovém hospodářství při výrobě dřevotřískových a aglomerovaných desek, určeného k současnému kvantitativnímu využití suroviny obsažené v meziproduktech technologického procesu přípravy a dávkování lepidlových směsí na bázi aminoaldehydových nebo melaminoaldehydových pryskyřic nebo jejich směsí v původní nebo modifikované formě.

V provozech dřevozpracujícího průmyslu, tj. v závodech na výrobu dřevotřískových desek, překližek apod., jsou v technologickém procesu používány lepidlové směsi. Přesto, že je manipulace s těmito směsami, případně jejich jednotlivými součástmi mechanizovaná, dochází k jejich výskytu v odpadech závodu. Za běžného provozu odpadají v důsledku netěsností čerpadel, potrubí atd., při čištění potrubí, čerpadel, zásobních nádrží, přepravních nádrží, přičemž jejich množství značně kolísá v průběhu pracovního cyklu i v průběhu týdne. Zvýšené množství odpadá při provozních haváriích, obzvláště pak tehdy, je-li třeba vypouštět celé dávky již připravených činidel. Lepidlové směsi jsou smíchány s vodou, takže jsou nekolikanásobně naředěny a jsou odváděny do odpadu.

Lepidlové směsi jsou tvořeny vlastní lepidlovou složkou, tužidly a vodou použitou k doředění na provozní koncentraci. V řadě provozů se spolu s lepidlovými směsami vyskytují i hydrofobizační činidla. Používaná lepidla jsou močovino-formaldehydová, fenolformaldehydová a melaminová. Jejich lepidlová účinnost je zapříčiněna průběhem kondenzačních reakcí probíhajících za přesně stanovených podmínek po přidání do lepených materiálů. Kondenzační reakce je irreversibilní. Pro urychlení jejich reakcí jsou do směsí přidávána tužidla. Nejčastěji jsou používány anorganické soli, např. síran amonný. Hydrofobizační činidla, např. parafín, mají za cíl zmenšit náchylnost materiálu k napadání vodou. Všechny tyto složky se tudíž mohou vyskytovat v odpadajících vodách a jejich vzájemný poměr je rozdílný v závislosti na zdroji. Rozbory ukazují, že základní a podstatnou součástí jsou lepidla, jejichž obsah kolísá mezi 0,1 až 0,3 % při výrobě dřevotřískových desek a 2 až 3 % při výrobě překližek.

Lepidla jsou obsažena v rozpuštěné formě a s ohledem na rozměr molekul mají roztoky charakter koloidních disperzí, které odpovídají vlastnostmi disperzí lyofilních. Molekuly jsou řetězovité polykondenzáty, které jsou v závislosti na podmínkách v prostředí více či méně reaktivní. Tak např. močovino-formaldehydová lepidla obsažená ve vodě při naředění hydrolyzují, samovolně kondenzují a vznikají produkty ve formě sraženin. Rychlost hydrolyzy roste se vzrůstem hodnoty pH, rychlost kondenzace s jejím poklesem. V neutrální oblasti pH jsou rychlosti hydrolyzy i kondenzace z hlediska provozu zanedbatelné. Přítomnost jemně dispergovaných sraženin napomáhá samovolné kondenzaci, která probíhá v blízkosti povrchu jednotlivých částic. Kondenzace je též urychlována zvýšenou turbulencí vyvolanou intenzivním mícháním.

Koloidní charakter si roztoky lepidel zachovávají až do přibližně 10 % koncentrace. Stabilita koloidních součástí je podmíněna existencí stérické bariery na povrchu makromolekul a bariery energetické vznikající rozložením náboje na povrchu makromolekuly. Nejvyšší energetická bariéra je v oblasti neutrálního pH. V čerstvě připravovaných provozních roztocích do oblasti pH 6,5 až 7,5 se projevuje stabilizační účinek energetické bariery, zatímco účinek stérické bariery je bezvýznamný. Ten nabývá na významu tehdy, jsou-li k roztoku lepidla přidány látky schopné specifické absorpce na aktivních místech molekuly

lepidla. Stabilizační účinek těchto látek může být využíván při inhibici lepidla a lepidel.

Vody s obsahem lepidla nebo lepidel byly až dosud považovány za vody odpadní a jako balast jsou také likvidovány. Nejčastěji je navrhováno společné čištění vod se splašky, méně často samostatné biologické čištění a ve vyjimečných případech také chemické předčištění. Společným znakem všech těchto metod je omezená a poměrně nízká účinnost jednotlivých navrhovaných čistírenských technologií, která pak musí být nahrazována tím, že vypouštěné vody ze závodu jsou nařezávány čistou vodou ve snaze dosáhnout hodnoty přípustné pro danou vodoteč. Tento způsob však vyžaduje náročnou laboratorní techniku a výsledky jsou problematické i vzhledem k chybám měření i použití metod.

Čištění odpadních vod a jejich vypouštění do vodoteče je nevýhodné i z jiných ekonomických důvodů. Dochází ke ztrátám lepidlivých složek, které jsou cennou surovinou pro hlavní technologický proces výroby. Z hlediska hospodaření vodou je ztráta vody v technologii ještě dále zvyšována potřebou dořezávání pro vypouštění do vodoteče. V poslední době byly činné pokusy na zužitkování lepidel, obsažených v kalu po chemickém předčištění metodou sražení. Vzhledem k tomu, že obsah lepidel ve sraženině dosahuje v maximální míře asi 20 % z celkového množství látek obsažených v roztoku a průběhem samovolné kondenzace v důsledku které jsou lepidla takto získaná v podstatě znehodnocena, je tato metoda likvidace cestou relativně málo účinnou pro získání hodnotné suroviny.

Současný nepříznivý stav v oblasti odpadních vod z výroby dřevotřískových a aglomerovaných desek za použití syntetických pryskyřic a jejich směsí beze zbytku odstraňuje způsob recirkulace vod v lepidlovém hospodářství při výrobě dřevotřískových a aglomerovaných desek obsahujících lepidlivé směsi na bázi aminoaldehydové nebo melaminoaldehydové pryskyřice nebo jejich směsí v původní nebo modifikované formě podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na vody odpařující z provozu lepidlového hospodářství se působí jednak pro úpravu pH na hodnotu vyšší než $\text{pH} = 7$ alkalizačními činidly v množství 0,5 až 500 mg/l recyklované vody, např. hydroxidem amonným nebo sodným, případně dále pro stabilizaci podmínek reaktivity lepidlivých součástí dávkováním lyofobních látek v množství 50 až 500 mg/l, např. polymerovaných derivátů kyseliny akrylové, produktů hydrolýzy hliníkových, železitých, železnatých nebo barnatých solí, aktivované kyseliny křemičité, škrobu nebo přírodních látek jílovitých typu bentonitu.

Stabilizační činidla není nutno používat, pokud jsou vody obsahující lepidlivé součásti bezprostředně po inhibici využívány v provozu.

Se zřetelem na skutečnost, že dosavadní způsoby likvidace odpadních toxických vod vznikají při zpracování syntetických lepidel v nábytkářském průmyslu, ale i jiném dřevozpracujícím průmyslu nesplňují zákonné požadavky na úseku životního prostředí a čistoty vod, znamená předmět vynálezu pokrok jednak v tom, že v zásadě zamezuje vzniku těchto vod což ve svém důsledku se projevuje ve vysoké úspoře užitkové vody, jejíž množství je nezanedbatelné. Dále dochází k vysoké úspoře lepidel a tužidel, jež voda obsahuje.

Inhibicí procesu kondenzace, který jinak probíhá samovolně v nařezávaných vodách je možno zužítovat pryskyřici jako plnohodnotnou lepidlovou surovinu kvantitativně. Ekonomické i ostatní aspekty takového postupu jsou vzhledem k výrobě zcela zřejmé.

Průběžná sledování množství odpadních technologických vod v průmyslovém provozu střední velikosti na výrobu dřevotřískových a aglomerovaných desek a překližek ukázala, že se průměrná produkce vod pohybuje okolo $3 \text{ m}^3/\text{den}$. Tato voda obsahuje převážně lepidla, tužidla a parafinovou emulzi, přičemž poměr složek se značně odlišuje v průměru směny 1 dne. Z toho vyplývá, že odpadní vody technologické obsahují vysoký podíl lepidlivých součástí, při $3 \text{ m}^3/\text{den}$ je 15 g/l ekvivalentní 45 kg 100% lepidla, přičemž 80% je v rozpuštěném stavu a 20% v nerozpuštěné formě a že jejich množství není s ohledem na vysoké množství spotřebované vody nezanedbatelné.

Výrazný celospolečenský význam vynálezu pak spočívá v tom, že je prakticky likvidován problém odpadních vod z hlavního zdroje výroby, tj. z lepidlového hospodářství a tím je vyřešena i otázka likvidace negativního vlivu dané výroby na životní prostředí, kterážto otázka činí v poslední době projekčním organizacím a investorům při rekonstrukcích a výstavbě výrobních kapacit v označené průmyslové činnosti řadu obtíží.

Princip metod používaných a metody podle vynálezu vyplývá z následujícího. Lyofóbní koloidy jsou vytvořeny minerálními částicemi, molekulami nebo shluky molekul, které nesou na svém povrchu náboj zapříčínující vznik elektrické dvojvrstvy obklopující celou částicí. Lyofilní koloidy jsou naproti tomu tvořeny složitými organickými molekulami a náboj, který nesou, je koncentrován v místech funkčních skupin. Lyofilní částice se adsorbují zpravidla na lyofóbních a v závislosti na poměru obou vznikají více či méně stabilní systémy. Meze jsou určeny stupněmi destabilizace, tj. schopností tvořit vzájemně agregáty, anebo úplnou destabilizací. Přídavky lyofóbního koloidu lyofilní koloid nejprve stabilizují, potom destabilizují a opět restabilizují.

Z hlediska porovnání principů čistírenské technologie je zřejmé, že lyofilní částice, např. melaminové pryskyřice, jsou malými dávkami lyofóbního koloidu, např. hydroxopolymery vznikajícího hydrolýzou Al soli stabilizovány, vyššími dávkami destabilizovány a extrémně vysokými dávkami restabilizovány. Stabilizace spočívá v tom, že aktivní skupiny pryskyřice, které se při vytvrzování spojují se skupinami sousedních částic, se obalí částicemi hydroxopolymerů kombinací energetické a stérické bariery a tím je odizolují. Při vyšších dávkách dojde k potlačení energetické bariery, takže se částice setkají a vytvoří sraženiny. Při extrémně vysokých dávkách dojde k takové vysoké adsorpci, že všechny funkční skupiny změní náboj a vytvoří se nová energetická bariera.

Klasické čistírenské technologie mají za cíl tvorbu separovatelné suspenze a aplikují tudíž dávky vedoucí k destabilizaci. Technologie podle vynálezu naproti tomu omezuje tvorbu suspenze na nejmenší možnou míru.

Difuzní pochody, kterými vstupují lyofóbní částice do okolí funkčních skupin jsou ovlivněny počtem a druhem iontů v roztoku, tj. iontovým obsahem. Jsou-li ionty rozměrné, nebo je-li jich mnoho, jsou difuzní pochody pomalejší a potřebná dávka jak pro stabilizaci, tak pro destabilizaci je vyšší.

Konkrétní alternativy podle uvedených kritérií.

Příklad 1

Do vod s obsahem cca 7% lepidlivých směsí na bázi močovinoformaldehydové pryskyřice je dávkován loup sodný se střední hodnotou dávky 24 mg/l recyklované vody. Stabilizace je

prováděna polyakrylamidem dávkou do 17 mg/l. Popsaný způsob je vhodný pro zpracování oplachových vod technologických zařízení, při kterém se dosahuje účinku plné návratnosti vody do hlavního procesu výroby dřevotřískových desek.

Příklad 2

Voda s obsahem cca 3 % lepidlových směsí na bázi močovinoformaldehydové pryskyřice a melaminaldehydové pryskyřice se dávkuje čpavkovou vodou střední hodnotou 17 mg/l recyklované vody. Stabilizace se provádí aktivovanou kyselinou křemičitou v množství do 65 mg/l. Popsaný způsob je vhodný při společné výrobě dřevotřískových nebo aglomerovaných desek se zušlechťeným povrchem, případně i pro tvarové lisování. Aplikací uvedeného způsobu se dosahuje plné návratnosti vody zpět do hlavního procesu výroby.

Příklad 3

Úprava pH i stabilizace u vody s obsahem cca 1 % močovinoformaldehydové pryskyřice se provádí současně dávkováním alkalizovaným roztokem škrobu v množství dávek 60 mg/l recyklované vody. Popsaný způsob je vhodný pro běžné účely recyklování napadajících vod z výroby dřevotřískových desek v plném množství zpět do procesu hlavní výroby.

Příklad 4

Upravuje se voda s obsahem 1 % močovinoformaldehydové pryskyřice. Úprava pH se provádí dávkou 125 mg/l hydroxidem amonným a stabilizace se provádí dávkováním síranu železnatého v množství 95 mg/l recyklované vody. Popsaný způsob úpravy se používá při výrobě dřevotřískových a aglomerovaných desek s účinkem, při kterém se dosahuje plné návratnosti vod z lepidlového hospodářství do procesu hlavní výroby s množstvím 3 až 5 m³/den.

Příklad 5

Upravuje se voda z výroby dřevotřískových a aglomerovaných desek s obsahem 0,7 % močovinoformaldehydové pryskyřice. Úprava pH se provádí hydroxidem amonným dávkou 10 mg/l recyklované vody a stabilizace se provádí síranem železitým v množství do 80 mg/l recyklované vody. Popsanou úpravou se dosahuje plné návratnosti vody do výrobního procesu.

Příklad 6

Voda s obsahem 1,5 % močovinoformaldehydové a melaminoformaldehydové pryskyřice z výrobního procesu dřevotřískových a aglomerovaných desek se za účelem úpravy pH dávkuje hydroxidem amonným v množství 12 mg/l recyklované vody a stabilizace se provádí chloridem železitým v množství do 110 mg/l recyklované vody. Při popsaném způsobu se dosahuje plné návratnosti vod z lepidlového hospodářství.

Příklad 7

Voda s obsahem 2,5 % močovinoformaldehydové pryskyřice se za účelem úpravy pH dávkuje hydroxidem amonným v množství 25 mg/l recyklované vody a stabilizace se provádí chloridem barnatým v množství do 210 mg/l recyklované vody. Postup je vhodný pro likvidaci nárazových množství a při výskytu provozních havarií při výrobě dřevotřískových a aglomerovaných desek, jakož i při tvarovém lisování. Účinek, kterého se podle způsobu dosahuje se projevuje v plné návratnosti vod do hlavního výrobního procesu.

Příklad 8

Voda s obsahem lepidivé látky na bázi močovinoformaldehydové pryskyřice v množství cca 5 % z výroby dřevotřískových desek a tvarového lisování napadající při výskytu havarií provozu

se upravuje za účelem její plné návratnosti do výrobního procesu. Alkalizace se provádí hydroxidem vápenatým dávkovaným v množství 25 mg/l recyklované vody a stabilizace se provádí 5 až 10 % disperzí bentonitu v množství do 90 mg/l recyklované vody, směsným dávkováním.

Příklad 9

Voda s obsahem 2,5 % močovinoformaldehydové pryskyřice se dávkuje hydroxidem amonným v množství do 125 mg/l za účelem inhibice a kondenzace pochodů a je bezprostředně po nadávkování kvantitativně využita v provozu výroby dřevotřískových a aglomerovaných desek. Účinek dosažený z aplikovaného způsobu se projevuje ve 100 % návratnosti vod do výrobního procesu a to v množství 2,5 m³/24 hod.

Příklad 10

Voda s obsahem 1,5 % lepidlových směsí na bázi močovinoformaldehydové a melaminoformaldehydové pryskyřice se dávkuje pro úpravu pH a inhibici kondenzačních pochodů dávkou 25 mg/l recyklované vody hydroxidem amonným a takto upravený sol se bezprostředně vrací zpět do přípravy lepidlových směsí. Dosahovaný účinek z provedeného způsobu se projevuje plnou návratností vod do hlavního výrobního procesu v množství 5 m³/24 hod.

Společným požadavkem všech uvedených příkladů variant použití činidel ve směsném nebo odděleném dávkování je dokonalá homogenizace nadávkovaného solu v celém obsahu.

Z hlediska provozní spolehlivosti zařízení využívajících recyklovanou vodu je vhodné klidové oddělení fáze kapalné od sedimentu.

Uvedené příklady provedení nevyčerpávají možné varianty úpravy a způsob podle vynálezu, jako technologií úpravy odpadních vod lze s výhodou použít jak při úpravě vod běžného provozu, tak i pro nárazový výskyt vod obsahujících lepidlové směsi, jako je vyplachování a mytí přepravních nádob, nebo jako technologií pro likvidaci většiny havarijních vod, které mohou vzniknout při provozu hlavní výroby s účinkem recirkulace těchto vod a tedy i jejich návratnosti do výrobního procesu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob recirkulace vod v lepidlovém hospodářství při výrobě dřevotřískových a aglomerovaných desek obsahujících lepidlové směsi na bázi aminoaldehydové nebo melaminoaldehydové pryskyřice nebo jejich směsí v původní nebo modifikované formě vyznačený tím, že na vody odpadající z provozu lepidlového hospodářství se působí jednak pro úpravu pH na hodnotu vyšší než pH = 7 alkalizačními činidly v množství 0,5 až 500 mg/l recyklované vody, např. hydroxidem amonným nebo sodným, případně dále pro stabilizaci podmínek reaktivity lepidlových součástí dávkováním lyofobních látek v množství 50 až 500 mg/l, např. polymerovaných derivátů kyseliny akrylové, produktů hydrolýzy hlinitých, železitých, železnatých nebo barnatých solí, aktivované kyseliny křemičité, škrobu nebo přírodních jílovitých látek typu bentonitu.