



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

200 252

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 12 76
(21) PV 8200-76

(51) Int. Cl.³ C 02 F 1/72

(40) Zveřejněno 31 08 78
(45) Vydáno 01 12 82

(75)

Autor vynálezu Šputa Antonín ing.,
Vepřek Bohuš ing.,
Klopec Miroslav ing. a
Kučera Robert, Ostrava

(54) Způsob snížení obsahu formaldehydu v odpadních fenolových vodách při výrobě fenolformaldehydových pryskyřic

1.

Vynález se týká způsobu snížení obsahu formaldehydu v odpadních fenolových vodách při výrobě fenolformaldehydových pryskyřic.

Tyto fenolové vody obsahují 2 až 7 % fenolu a formaldehyd v množství odpovídající hodnotě molárního poměru fenolu a formaldehydu 2 až 4. Zpracovávají se kondenzací v přítomnosti alkalického katalyzátoru, např. podle autorského osvědčení č. 200 251. V kondenzační směsi, po provedené kondenzaci, která má teplotu 323 až 328 K, je ještě nezreagovaný zbytkový formaldehyd, v množství cca 0,5 až 1,0 %, který dalšími technologickými operacemi přechází až do odpadní odfenolované vody. Formaldehyd činí tyto vody z hlediska biologického odbourávání toxickými. Rovněž tak ve vyrobeném produktu v roztoku rezolu je obsažen volný formaldehyd, který se negativně projevuje při dalším zpracování rezolu (obtěžující zápach, zatížení odpadní vody u zpracovatelů). Odstranění formaldehydu z odpadních vod je možné několika způsoby, např. využitím aldelové kondenzace, nebo pomocí elektrochemického odbourání, např. podle NSR patentu č. 2 432 354. Dále je známa metoda odbourání formaldehydu v odpadních vodách ze zpracování formaldehydu pomocí peroxidu vodíku v alkalickém prostředí za přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Takto upravené odpadní vody se vedou k biologickému čištění.

Při sledování této posledně uvedené reakce jsme zjistili, že stejného efektu, tj. snížení volného formaldehydu v odpadních vodách z produkce fenolformaldehydových pryskyřic, lze dosáhnout přímo úpravou reakční směsi připravované podle autorského osvědčení č. 200 251, během kondenzace před jejím ukončením, a to přidávkou peroxidu vodíku, aniž by byla ovlivněna další technologie zpracování těchto vod a kvalita vyrobené pryskyřice. Peroxid vodíku se přidává během chlazení reakční směsi před jejím srážením. Množství

peroxidu se používá od 0,43 do 1,11 molu peroxidu vodíku na 1 mol formaldehydu, s výhodou 0,5 až 1,0 molu peroxidu vodíku na 1 mol formaldehydu. Koncentrace přidávaného peroxidu je bez významu, z ekonomických důvodů je nejvýhodnější koncentrace nejvyšší. S výhodou se pracuje při konečné teplotě reakční směsi po kondenzaci, tj. při 323 až 333 K, kdy podle citevaného postupu je kondenzace ukončena a začne se s izolací pryskyřice srážením kyselinou. Přídavkem peroxidu před srážením se zoxiduje přítomný formaldehyd a směs se ohřeje o cca 10 K. Při vyšším obsahu formaldehydu v reakční směsi může dojít k zákalu vysráženou pryskyřicí v důsledku otupení alkality reakční směsi reakčními produkty oxidace formaldehydu. Tento jev je pro další zpracování směsi, které se děje okyselením a vysrážením pryskyřice, bez vlivu, naopak dochází ke snížení jinak potřebného množství kyseliny k okyselení směsi.

Pro porovnání účinnosti nového postupu uvádíme dále výsledky získané při dosud používaném postupu:

Do míchané skleněné baňky o objemu 1 litru bylo nadávkováno 900 ml odpadní fenolové vody obsahující 7 % fenolu. Přídavkem formaldehydu byl molární poměr formaldehydu k fenolu upraven na 2,6. Po vyhřátí reakční směsi na 353 K byl přidán katalyzátor - NaOH ve formě 40%ního roztoku v množství odpovídajícím 15 % hmotnosti fenolu. Reakce byla prováděna při 363 K po dobu 95 minut a pak byla reakční směs ochlazena na 338 K a stanovena teplota sbalení pryskyřice (jedná se o zkoušku, při které při zahřívání určitou rychlostí původně jemně vločkovitá pryskyřice zkoaguluje). Dále se směs ochladila na cca 323 až 328 K a při této teplotě se směs sráží 5 až 10% kyselinou sírovou na pH 4,5. Odpadní voda při filtraci vyloučené pryskyřice (tato se zpracovává dále samostatným postupem) obsahovala 6 005 mg formaldehydu v 1 litru. Při obdobném zpracování fenolové vody, kde byl molární poměr fenolu k formaldehydu 1 : 2,4, odpadní voda po filtraci obsahovala 4 429 mg HCHO/l. Jak již bylo vpředu uvedeno, snížení obsahu formaldehydu v odpadních vodách lze dosáhnout přídavkem peroxidu vodíku během chlazení reakční směsi před srážením kyselinou. Dále uvedené příklady dokumentují efekt dosažený postupem podle vynálezu.

Příklad 1

Do míchané skleněné baňky o objemu 1 litr, bylo nadávkováno 900 ml odpadní fenolové vody obsahující 7 % fenolu. Přídavkem formaldehydu byl molární poměr formaldehydu k fenolu upraven na 2,6. Po vyhřátí reakční směsi na 353 K byl přidán katalyzátor - NaOH ve formě 40%ního roztoku v množství odpovídajícím 15 % hmotnosti fenolu. Reakce byla prováděna při 363 K po dobu 95 minut a potom byla reakční směs ochlazena na 338 K a stanovena teplota sbalení pryskyřice. Dále se směs ochladila cca na 323 až 328 K a při této teplotě byla podle navrhovaného způsobu zpracována přídavkem 30 % peroxidu vodíku na pH 4,5. Filtrát po odfiltrování vyloučené pryskyřice obsahoval 3 003 mg formaldehydu v litru.

Příklad 2

Obdobně jako v příkladu 1 byla zpracována fenolová voda s molárním poměrem fenolu k formaldehydu 1 : 2,4. Přídavek peroxidu vodíku činil rovněž 0,43 molu peroxidu vodíku /1 mol zbytkového formaldehydu. Výsledný filtrát obsahoval 1 951 mg HCHO v litru.

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 byla zpracována fenolová voda o molárním poměru fenolu k formaldehydu 1 : 2,2. Přídavek peroxidu vodíku byl volen 1,11 molů peroxidu na 1 mol formaldehydu. Výsledný filtrát obsahoval 916 mg formaldehydu na litr.

Příklad 4

Stejným způsobem jako v příkladu 1 byla zpracována fenolová voda o molárním poměru fenolu k formaldehydu 1 : 2,0. Přídavek peroxidu vodíku činil 1,11 molů peroxidu na 1 mol formaldehydu. Výsledný filtrát obsahoval formaldehyd pod mez stanovení, tj. méně než 20 mg formaldehydu na litr.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob snížení obsahu formaldehydu při zpracování odpadních fenolových vod na fenolformaldehydové pryskyřice pomocí přidavku peroxidu vodíku v alkalickém prostředí, vyznačený tím, že peroxid vodíku v množství 0,43 až 1,10 molu peroxidu vodíku na 1 mol zbytkového formaldehydu, s výhodou 0,5 až 1,0 molu peroxidu vodíku na 1 mol zbytkového formaldehydu, se do kondenzační směsi při zpracování vod přidává bezprostředně po ukončení polykondenzační reakce a při ochlazování nebo po ochlazení na reakční teplotu dalšího postupu.