



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 100

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/04

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 12 77
(21) PV 7725-78

/32//31//33/ Právo přednosti od 04 12 76

WP C 08 g /196 123 a WP C 08 g/196 124

Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 30 09 82

(75)
Autor vynálezu

ALBER FERDINAND, NAUMBURG
BÖHM WOLFGANG dipl.ing., HALLE-NEUSTADT
GAIKOWSKI MANFRED dr., NAUMBURG
GÜNTHER CHRISTIAN dr., LEUNA
HECKER HERBERT, HALLE-NEUSTADT
HÖRINGKLEE WALTER dr., LEUNA
KAISER LOTHAR, LEUNA
KOPP HELMUT dipl.chem., HALLE-NEUSTADT
LANGE ERNA, RIPPACH

MAY GOTTHOLD dipl.ing., HALLE-NEUSTADT
MÜLLER MARTIN dipl.ing., HALLE-NEUSTADT
SCHÄFER WIELAND dr., HALLE-NEUSTADT
SCHILLGALIS JÜRGEN dr., HALLE-NEUSTADT
SCHOLZ MANFRED, GROSSKORBETHA
SEIDEL GÜNTER, BAD DÜRRENBURG /NDR/

(54) Způsob kontinuálního čištění roztoků epoxidových pryskyřic a odpadních vod z výroby epoxidových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu kontinuálního čištění roztoků epoxidových pryskyřic a odpadních vod z epoxidových pryskyřic. Je všeobecně známo, že při výrobě epoxidových pryskyřic odpadají surové pryskyřice, které jsou znečištěny anorganickými nečistotami jako chloridem sodným, hydroxidem sodným, jakož i organickými sloučeninami jako glycerinem, polyglycerinem a nedefinovatelnými zesíťnými polymery. Tyto nečistoty se dostávají po čištění do odpadních vod a zatěžují okolí.

Rozhodující pro kvalitu pryskyřice je co možná kvantitativní odstranění těchto nečistot z pryskyřice. Pro odpadní vody je rozhodující co možná kvantitativní odstranění zbytkových pryskyřic a nečistot.

Všeobecně se při čištění postupuje tak, že se k surové pryskyřici přidá organické rozpouštědlo, jako aromát, cykloalifát, nízký alkohol nebo nízký keton a takto vzniklá suspenze, sestávající z roztoku pryskyřice a pevných látek, se podrobí čištění.

Je známo, že se pevné látky takovéto suspenze odstraňují filtrací, popřípadě odstředováním (SSSR spis 191118, švýc. patentní spis 382 448, DAS 1 593 819). Při tom se postupuje tak, že se použije rozpouštědlo, ve kterém jsou anorganické sloučeniny nerozpustné. Pro úplné oddělení anorganických solí se roztok pryskyřice odvodní a potom zfiltruje, popřípadě odstředí.

Ukázalo se, že tento způsob čištění je nedostatečný, neboť glycerin a polyglyceriny zůstávají v roztoku pryskyřice a tyto ovlivňují speciálně transparentnost pryskyřice.

Je také známo, že ^{se} suspenze pryskyřice praním vodou a dekantací čistí od polymerních pevných látek (USA patentní spis 2 217 239).

Zpravidla se toto promývání vzhledem ke špatnému dělení fází provádí diskontinuálně v míchačce.

Postupuje se tak, že se pryskyřice absorbuje v organickém rozpouštědle, například toluenu. Potom se anorganické sloučeniny a glyceriny odstraní rozpuštěním ve vodě. Na základě rozdílných měrných hmot se organická fáze oddělí od vodné fáze. Potíže při dělení fází vznikají tehdy, když se během kondenzace vytvoří větší množství povrchově aktivních látek, jako například polyglycerinů. V tomto případě činí doba dělení fází několik hodin. Pro rychlejší dělení fází se proto doporučuje, aby se roztok pryskyřice neutralizoval (USA patentní spis 2 824 855, DOS 2 106 788, USA patentní spisy 3 309 384, 2 879 259, 2 848 433), popřípadě přidat k prací vodě anorganickou sloučeninu, která by urychlila dělení fází (DAS 1 116 398).

Pro dokonalé vyprání anorganických sloučenin se pochod praní musí provádět 4 až 5 krát, přičemž na 1 litr roztoku pryskyřice je zapotřebí asi 500 ml vody. Na základě dlouhých dob usazování jsou výtěžky s ohledem na prostor a čas značně nízké.

Dále je známo, že se praní může provádět kontinuálně v kaskádovitých míchačkách s dělicími nádržemi.

Nedostatkem u známých způsobů je, že

jako v případě filtrování popřípadě odstřeďování zůstává v pryskyřici glycerin a polyglyceriny,

jako v případě prací pryskyřice v míchačce, diskontinuální praní je spojeno s velkým časovým nákladem a velkým množstvím prací vody,

jako v případě praní v kaskádovité míchačce je nutný velký náklad na přístroje a velká potřeba místa a

odpadní voda, která obsahuje zbytky pryskyřice, se odpouští a zatěžuje okolí.

Cílem vynálezu je čistit roztoky epoxidových pryskyřic, jakož i odpadní vody z výroby epoxidových pryskyřic bez velkého nákladu na přístroje a s co možná nejmenším množstvím pomocných látek.

Vynález si klade za základní úlohu vyvinout způsob s kontinuálním vedením procesu a vysokým výtěžkem ve vztahu k prostoru a době, který potřebuje malý náklad na přístroje, má malou potřebu místa, jakož i potřebuje malá množství pracích vod.

Tato úloha je vyřešena kontinuálním způsobem, při kterém se podle vynálezu, v kontinuálně pracující pulsační jednotce se síťovými patry, která sestává z 1 až 8, s výhodou ze 4 pulsačních kolon, s pulsační amplitudou 0 až 250 mm, s výhodou 6 až 25 mm a pulsační frekvencí 0 až 25 Hz, s výhodou 2 až 8 Hz, kontinuálně extrahuje v organickém rozpouštědle, s výhodou toluenu, anorganická sůl včetně nespoteřovaného hydroxidu sod-

ného a popřípadě minerální kyseliny, přidávané pro neutralizaci, vodou nebo odpadní vodou z výroby epoxidové pryskyřice s méně než 10 % hmotnostními epoxidové pryskyřice s organickým rozpouštědlem při normálním tlaku a teplotě 10 až 85 °C, s výhodou 50 až 80 °C, v protiproudu, přičemž poměr množství organické fáze k anorganické fázi činí 2 ku 1 až 5 ku 1, s výhodou 4 ku 1.

Průměr pulsační kolony může činit až 800 mm.

Pro provádění způsobu podle vynálezu se hodí pulsační jednotka se síťovými patry, napájená inertním plynem.

Zařízení sestává z pufrální nádoby, usazovací nádrže a 1 až 4 pulsačních kolon se síťovými patry. Pufrální nádoba slouží jak pro přivádění inertního plynu, používaného pro vytváření pulsací, tak i k nastavení rezonančních podmínek, výhodných pro ekonomickou pulsaci. V usazovací nádrži, do které vyčnívají pulsační kolony se síťovými patry se pomocí trysky vyrábí pulsace, potřebné pro způsob pomocí rozdílného chování kapaliny a plynu při výtoku. Při tom se vodná fáze kontinuálně vynáší tryskou z usazovací nádrže. Nerozpustné polymerní složky, dostávající se do usazovací nádrže z pulsačních kolon se síťovými patry se vynáší kontinuálně spolu s vodnou fází.

Vlastní čištění pryskyřice se provádí vodou v pulsačních kolonách se síťovými patry. Roztok epoxidové pryskyřice, který se má čistit se dostává pod síťovými patry kontinuálně do pulsačních kolon. V protiproudu se nad síťovými patry přivádí do pulsačních kolon voda. Neutrální roztok epoxidové pryskyřice, zbavený nerozpustných polymerních podílů se kontinuálně vynáší na hlavě pulsačních kolon se síťovými patry.

Rozšířená hlava pulsačních kolon zaručuje dokonalé rozložení obou fází nad síťovými patry ve své složky.

Obzvláště výhodné je na způsobu to, že se pomocí pulsací potlačí za přítomnosti povrchově aktivních látek tvorba emulzí a tím se umožní rychlé dělení fází.

Obzvláště výhodné je také to, že se způsob může použít rovněž pro čištění odpadních vod z výroby epoxidové pryskyřice.

Voda, která se má čistit se dostává kontinuálně nad síťová patra do pulsační jednotky. V protiproudu se přivádí pod síťovými patry organické rozpouštědlo, například toluen. Voda zbavená zbytkové pryskyřice se kontinuálně vynáší z těžké fáze. Použitá rozpouštědla se odtahuje na hlavě a opět se používá při výrobě epoxidové pryskyřice. Tím je způsob podle vynálezu ve srovnání se známými způsoby jednoduchý ve vedení procesu, šetřící místo a vzhledem na svou ekonomičnost výhodný.

Příklad 1

100 dílů organické fáze s měrnou hmotností pod 1 g/ml a hodnotou pH 9,0, sestávající ze 26,8 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti, 73,0 dílů toluenu a 0,2 dílů anorganické soli bylo kontinuálně přiváděno do pulsační jednotky se síťovými patry pod síťová patra objemovou rychlostí 10 dílů/h. Protiproudá fáze, sestávající z technicky čisté vody byla kontinuálně přiváděna nad síťová patra objemovou rychlostí 2,5 dílů/h do

extrakční aparatury. Praní pryskyřice se provádělo při normálním tlaku, pracovní teplotě 50 až 80 °C a s pulsní frekvencí 2 Hz a pulsační amplitudou 8 mm. Z dolní části kolony byl kontinuálně vynášen slabě alkalický, čirý roztok soli. Vyčištěný neutrální roztok pryskyřice byl kontinuálně vynášen na hlavě kolony. Vyčištěná epoxidová pryskyřice vykazovala následující charakteristickou hodnotu:

hydrolyzovatelný chlór : 0,1 %

Příklad 2

100 dílů organické fáze s měrnou hmotností nad 1 g/ml a hodnotou pH 8,5, sestávající z 31,0 dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, 65,0 dílů tetrachloreтанu a 4 dílů polymerních produktů neznámé konstituce a anorganické soli, bylo kontinuálně přiváděno do pulsační jednotky se síťovými patry nad síťová patra s objemovou rychlostí 12,5 dílů/h. Protiproudá fáze, sestávající z technicky čisté vody byla objemovou rychlostí 4,5 dílů/h kontinuálně přiváděna pod síťová patra do extrakční aparatury. Praní pryskyřice se provádělo při normálním tlaku, pracovní teplotě 55 až 80 °C a pulsační frekvencí 6 Hz a pulsační amplitudou 25 mm. Čirý, neutrální roztok pryskyřice byl kontinuálně odtahován na hlavě kolony. Slabě alkalická, anorganická soli a nerozpustnými polymerními produkty neznámé konstituce zatížená vodná fáze kontinuálně vynášena na hlavě kolony. Vyčištěná epoxidová pryskyřice vykazovala následující charakteristickou hodnotu:

hydrolyzovatelný chlór : 0,3 %

Příklad 3

100 dílů odpadní vody, obsahující epoxidovou pryskyřici s měrnou hmotností větší než 1 g/ml a hodnotou pH 9,0, sestávající z 0,5 dílů středně molekulární epoxidové pryskyřice, 13,1 dílů anorganické pevné látky a 86,4 dílů vody se kontinuálně přivádí objemovou rychlostí 10 dílů/h nad síťová patra do pulsační jednotky se síťovými patry. Protiproudá fáze, sestávající z technicky čistého toluenu byla kontinuálně přiváděna objemovou rychlostí 2 dílů/h pod síťová patra do extrakční aparatury. Praní pryskyřice se provádělo při 70 °C a s pulsační frekvencí 5 Hz a pulsační amplitudou 20 mm. Z horní pulsační jednotky byl kontinuálně odváděn neutrální toluen, obsahující epoxidovou pryskyřici. Stupeň účinnosti odstranění epoxidové pryskyřice z odpadní vody činil 94 %.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob kontinuálního čištění roztoku epoxidových pryskyřic a odpadních vod z výroby epoxidových pryskyřic, vyznačující se tím, že se v kontinuálně pracující pulsační jednotce se síťovými patry, která sestává z 1 až 8, s výhodou ze 4 pulsačních kolon, s pulsační amplitudou 0 až 250 mm, s výhodou 6 až 25 mm a pulsační frekvencí 0 až 25 Hz, s výhodou 2 až 8 Hz, kontinuálně extrahuje v organickém rozpouštědle, s výhodou toluenu, anorganická sůl včetně nespotřebovaného hydroxidu sodného a popřípadě minerální kyseliny, přidávané pro neutralizaci, vodou nebo odpadní vodou z výroby epoxidové pryskyřice s méně než 10 % hmotnostními epoxidové pryskyřice s organickým rozpouštědlem při normálním tlaku a teplotě 10 až 85 °C, s výhodou 50 až 80 °C, v protiproudu, přičemž poměr množství organické fáze k anorganické fázi činí 2 ku 1 až 5 ku 1, s výhodou 4 ku 1.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pulsace jsou vyráběny plynem, s výhodou dusíkem.