

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.76 (P. 190091)

Pierwszeństwo: 04.06.75 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl.² C02C 5/02
C08J 11/04
C08L 29/04

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Sando Iron Works Co. Ltd., Wakayama-ken
(Japonia)

Sposób odzyskiwania alkoholu poliwinylowego i urządzenie do prowadzenia tego sposobu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania alkoholu poliwinylowego, oznaczanego poniżej jako P.V.A., z roztworów wodnych zawierających P.V.A. i urządzenie do przeprowadzania tego sposobu.

W środowisku wodnym, frakcje P.V.A. tworzą żel lecz dla uproszczenia ciecz tą określa się poniżej jako roztwór wodny P.V.A.

Wiadomo, że woda ściekowa z procesu usuwania klejunki przy obróbce tkanin zawiera dużą ilość P.V.A. Wodę tą oczyszcza się sposobem aktywnego osadzania lub innym. W procesie tym wartość B.O.D. wody ściekowej może być zredukowana poniżej wymaganej wartości, natomiast nie można zmniejszyć wartości C.O.D.

W ubiegłych latach przeprowadzono wiele badań nad uregulowaniem obecności C.O.D. w ściekach dla usunięcia zanieczyszczeń. W związku z tym istnieje zapotrzebowanie na opracowanie sposobu zmniejszania C.O.D. pozostałego w ściekach przez rozkład lub wydzielenie, a następnie odzyskanie P.V.A.

Najlepszym sposobem wydzielania i odzyskiwania P.V.A. z roztworów wodnych dla usunięcia zanieczyszczeń jest koagulacja P.V.A. przez dodanie kwasu borowego lub boranu oraz soli nieorganicznej. Ten sposób wydzielania P.V.A. ma tę zaletę, że powoduje skuteczne koagulowanie za pomocą małej ilości dodatku i proces ten prowadzi do dokładnego wydzielenia P.V.A. a ponadto wydzielony

2 P.V.A. może być powtórnie wykorzystany lub stosowany do innych celów.

Jednakże skoagulowany produkt P.V.A. otrzymany opisanym powyżej sposobem zawiera dużą ilość wody i dlatego ma dużą szansę. W rezultacie produkt ten jest trudny do wydzielenia z cieczy matczynej i zawiera dużą ilość soli. Powoduje to trudności w procesie wydzielania skoagulowanego produktu z roztworu. Inaczej, do przeprowadzenia tego sposobu stosuje się urządzenie obejmujące mechaniczne mieszadło lub mieszanie powietrzem. Mieszanie jest stosowane do przyspieszenia koagulacji lecz skoagulowany produkt ma jeszcze dużą masę ponieważ skoagulowany produkt obejmuje pianę.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad znanych sposobów odzyskiwania P.V.A. oraz urządzeń i opracowanie sposobu i urządzenia do wydzielania i odzyskiwania P.V.A. z roztworu wodnego.

20 Sposób według wynalazku polega na tym, że do roztworu wodnego zawierającego P.V.A. dodaje się kwas borowy lub boran i sól nieorganiczną, oznaczaną poniżej jako środek koagulujący, do skoagulowania w nim P.V.A. oraz czwartorzędową zasadę amonową lub jej sól o aktywności kationowej, oznaczaną poniżej jako amina, do stężenia skoagulowanego produktu w celu otrzymania skoagulowanego produktu o mniejszej masie zawierającego małą ilość wody jak również małą ilość soli.

30 Bardziej szczegółowo, w sposobie według wynalazku

3

lazu w celu odzyskania P.V.A. dodaje się kwas borowy lub boran i sól nieorganiczną, taką jak siarczan sodu oraz dodatkowo kationowo-czynną, czwartorzędową zasadę amonową lub jej sól, na przykład Neocation G produkowany przez firmę Nikka Chemical Co., oznaczany poniżej jako neokation, a określony wzorem przedstawionym na rysunku, w ilości 0,005–0,1% roztworu wodnego. Następnie P.V.A. koaguluje w postaci żelu przez doprowadzenie pH do wartości 8–10 i wydzielony skoagulowany produkt odzyskuje się. Kwas borowy łączy się z przechodzącym w żel P.V.A. jeżeli sól nieorganiczna w odniesieniu do P.V.A. jest środkiem wysalającym. Ilość dodawanego kwasu borowego jest zależna od stopnia polimeryzacji i zmydlenia P.V.A. jak również ilości dodawanej soli nieorganicznej. Dla P.V.A. o niższym stopniu polimeryzacji i wysokiej liczbie zmydlenia stosuje się większą ilość kwasu borowego. Ogólnie jako środek koagulujący dodaje się sól nieorganiczną w ilości 10–30% oraz 1–10% kwasu borowego w przeliczeniu na H_3BO_3 .

Aminę dodaje się zwykle w postaci roztworu wodnego. Można ją dodawać jednocześnie z innymi środkami koagulującymi lecz bardziej skuteczne jest dodawanie po skoagulowaniu P.V.A. innymi środkami koagulującymi, w celu stężenia skoagulowanego produktu. Odzyskiwanie P.V.A. jest zakończone jeżeli po największym wydzielaniu skoagulowanego produktu amina jest powtórnie dodana.

Dodanie aminy w sposobie według wynalazku zapobiega wytwarzaniu piany w skoagulowanym P.V.A. przez aktywność kationową, powodując wytworzenie ściślej postaci. Konsekwentnie odzyskiwanie P.V.A. jest nieoczekiwane jeżeli wzrasta ilość dodawanych środków koagulujących, a ponadto odzyskany P.V.A. ma lepszą jakość odpowiednio do wzrostu ilości wprowadzanej soli nieorganicznej, która powoduje obniżenie zawartości wody.

Urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku przedstawiono na rysunku, który szczegółowo objaśniono poniżej.

Urządzenie według wynalazku składa się ze zbiorników 1 i 1' dla środka koagulującego, zawierających kwas borowy, boran i sole nieorganiczne. Środki koagulujące przeprowadza się za pomocą pompy 2 przewodem do poziomu zbiornika 3. Środek koagulujący w poziomym zbiorniku 3 dozuje się przepływomierzem 4 do zbiornika 5, w którym następuje mieszanie. Do zbiornika 5 dołączony jest również przewód 6 doprowadzający ścieki za pomocą przepływomierza do reakcyjnego zbiornika 7. Od zewnątrz zbiornik reakcyjny 1 jest ograniczony szeregiem ścian tworzących pomieszczenie 7₁ do koagulacji, pomieszczenie 7₂ do żelatyzacji i pomieszczenie 7₃ do zateżania. Zbiornik 8 na aminę jest połączony przewodem z pomieszczeniem 7₃ do zateżania. Oddzielacz 9 do cieczy i ciała stałego jest połączony z reakcyjnym zbiornikiem # 1 7, z którego oddzielana ciecz jest wprowadzana do reakcyjnego zbiornika # 2 10, a oddzielone substancje stałe odprowadzane przenośnikiem 11. Przewód łączący reakcyjny zbiornik # 2 10 ze zbiornikiem 12 na

4

aminę. Mieszanina, do której dodaje się aminę znajduje się w reakcyjnym zbiorniku # 3 13, z którego skoagulowany P.V.A. oddziela się na oddzielaczu 14 do cieczy i ciała stałego i wydzielone substancje stałe odprowadza się przenośnikiem 15.

W przykładzie opisanym powyżej, środek koagulujący umieszczony w zbiornikach 1 i 1' dla środka koagulującego dozuje się za pomocą pompy 2 do poziomego zbiornika 3, a następnie przez przepływomierz 4 do zbiornika 5, w którym następuje mieszanie ze ściekami doprowadzanymi przewodem ściekowym 6. W ten sposób otrzymaną mieszaninę wprowadza się do pomieszczenia 7₁ do koagulacji, pomieszczenia 7₂ do żelatyzacji i pomieszczenia 7₃ do zateżania, w którym wkrapla się aminę ze zbiornika 8 dla przyspieszenia koagulacji. Z pomieszczenia 7₃ do zateżania mieszaninę przeprowadza się przez oddzielacz 9 dla oddzielania cieczy od ciała stałego, przy czym oddziela się stały produkt P.V.A. Ciecz wpływa do reakcyjnego zbiornika 2, a oddzielona substancja stała przenoszona jest przenośnikiem 11 do następnych przewodów.

Ze zbiornika 12 dodaje się aminę do cieczy w reakcyjnym zbiorniku # 2 10. Podczas mieszania mieszaninę wprowadza się do reakcyjnego zbiornika # 3 13, w którym mieszaninę miesza się dla koagulowania P.V.A. i przenosi do oddzielacza 14 oddzielającego ciecz od ciała stałego. Stały produkt przenosi się transporterem 15 do następnej obróbki.

Jak przedstawiono powyżej, ze względu na dodanie odpowiedniej ilości aminy do roztworu wodnego P.V.A., P.V.A. można efektywnie poddać koagulacji. Dodawanie aminy przeprowadza się ze zbiorników na aminy zainstalowanych w reakcyjnych zbiornikach # 1 i # 2. Z tego względu, jeżeli nawet dodaje się mniejszą ilość środka koagulacyjnego ze zbiornika 3, P.V.A. może być odzyskane z wysoką wydajnością.

W przykładach przedstawionych poniżej wykazano, że P.V.A. może być odzyskane z 70% wydajnością na oddzielaczu 9 i 99% wydajnością przez drugi oddzielacz 14.

Przykład I. Do 2 litrów roztworu wodnego zawierającego 0,80% P.V.A. (o średnim stopniu polimeryzacji 500 i stopniu zmydlenia 88%) dodaje się 8,0 g boraksu ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 4,5 g siarczanu sodu ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ lub soli Glauberskiej) i 0,05 g neokationu. Wartość pH roztworu wynosiła około 8. Podczas mieszania mieszaniny mieszałem w ciągu 15 minut wydziela się P.V.A. i wypływa na powierzchnię, z której łatwo oddziela się przez sączenie. Jeżeli nie dodaje się aminy P.V.A. koaguluje tylko częściowo i ciężko oddziela się w tych samych warunkach przez sączenie. Wyniki badania P.V.A. otrzymanego obydwoma sposobami przedstawia tablica 1.

Przykład II. Do 2 litrów cieczy ściekającej po usuwaniu klejonki z sukna zawierającej 0,75% P.V.A. o średnim stopniu polimeryzacji 1700 i stopniu zmydlenia 18% i 0,45% skrobii dodaje się 0,2 g kwasu borowego (H_3BO_3) i 10,0 g siarczanu amonu ($(NH_4)_2SO_4$). Podczas mieszania mieszaniny w temperaturze 70°C w ciągu 5 minut następuje całkowite rozpuszczenie P.V.A. Następnie roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej, alkalizuje

5
Tablica 1

	Sposób według wynalazku	Sposób przeprowadzany bez dodawania aminy
Wydajność po osuszeniu	18,1 g	17,5 g
Zawartość wody (w stosunku do osuszonego produktu)	170 %	620 %
Analiza osuszonego produktu		
P.V.A.	85,0 %	80,3 %
Kwas borowy (jako H_3BO_3)	6,5 %	6,2 %
Na_2SO_4	0,19 %	0,86 %
Uzysk P.V.A.	96 %	88 %

wapnem do wartości pH 10 i miesza w ciągu 10 minut, przy czym P.V.A. wydziela się w postaci skoagulowanego produktu o dużej masie. Podczas mieszania dodaje się różne ilości neokationu, przy czym piana zostaje usunięta, a skoagulowany produkt przechodzi w gęsty żel.

Wyniki prób razem z próbą, w której nie dodawano aminy przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4
Dodatek neokationu (do roztworu wodnego)	0	0,005 %	0,01 %	0,1 %
Zdolność oznaczania piany *)	20	50	100	10
Właściwości koagulowania	średnie	silne	bardzo silne	poślednie
Wydajność po osuszeniu	15,4	16,5	16,5	15,5
Absorbowanie wody (w odniesieniu do osuszonego produktu)	605	120	110	450
Analiza osuszonego produktu				
P.V.A.	80,1	87,1	88,0	82,0
Kwas borowy (jako H_3BO_3)	1,1	1,1	1,2	1,0
$(NH_4)_2SO_4$	4,1	0,65	0,50	3,2
Uzysk P.V.A.	82 %	95 %	96 %	85 %

*) Wyższe wartości wskazują podwyższenie zdolności.

W odniesieniu do 96% uzysku P.V.A. bez dodawania aminy stwierdzono, że konieczne było użycie dwukrotnie większej ilości kwasu borowego i siarczuanu amonu.

Przykład III. Ciecz ściekającą po procesie usuwania klejunki z sukien, zawierającą 0,55% P.V.A. o średnim stopniu polimeryzacji 1700 i stopniu zmydlenia 88% oraz 0,30% skrobii wprowadza się do zbiornika 1 urządzenia przedstawionego na rysunku w ilości 10 litrów na minutę. Do wprowadzonego ścieku dodaje się roztwór wodny zawierający w litrze 1,5 g boraksu i 6,8 g dziesięciowodzianu siarczuanu sodu w ilości 1,0 litr na minutę, przy czym P.V.A. koaguluje. Skoagulowany produkt staje się gęsty po dodaniu neokationu w ilości 1 ml na minutę i szybko oddziela. Ponadto do reakcyjnych tanków 2 i 3 dodaje się wymieniony powyżej roztwór aminy w ilości 20 ml na

6

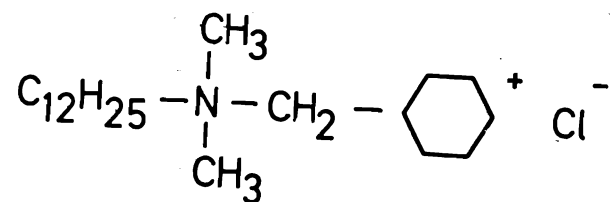
minutę, w celu całkowitego wydzielenia P.V.A. Ilość zaabsorbowanej wody wynosi 115% suchej masy, a ogólny uzysk P.V.A. wynosi 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania alkoholu poliwinylowego z roztworu wodnego, **znamienny tym**, że do roztworu wodnego dodaje się roztwór kwasu borowego lub boranu oraz sól nieorganiczną, taką jak dziesięciowodzian siarczuanu sodu oraz aktywną kationowo, czwartorzędową zasadę amonową lub jej sól w ilości 0,005—0,1% w stosunku do roztworu wodnego i doprowadza pH roztworu do wartości 8—10, przy czym alkohol poliwinylowy koaguluje w postać żelu.

2. Urządzenie do odzyskiwania alkoholu poliwinylowego z roztworów wodnych sposobem polegającym na tym, że do roztworu wodnego, zawierającego alkohol poliwinylowy, dodaje się kwas borowy lub boran oraz sól nieorganiczną taką jak dziesięciowodzian siarczuanu sodu, oznaczany poniżej jako środek koagulujący i czynną-kationowo, czwartorzędową zasadę amonową lub jej sól, oznaczoną poniżej jako neokation, przy czym alkohol poliwinylowy koaguluje w żel, **znamiennie tym**, że składa się ze zbiorników (1) i (1') dla środka koagulującego, poziomego zbiornika (3), do którego

środek koagulujący wprowadza się w odpowiedniej ilości za pomocą pompy do mieszającego zbiornika (5), do którego środek koagulujący dodaje się z poziomego zbiornika (3) przez przepływomierz (4), przewodu (6) doprowadzającego ściek do zbiornika (5), w którym zachodzi mieszanie, reakcyjnego zbiornika # 1 (7), który zawiera zmieszany roztwór ze zbiornika (5) i posiada trzy pomieszczenia, to jest pomieszczenie (7₁) do koagulacji, pomieszczenie (7₂) do przeprowadzania w żel, pomieszczenie (7₃) do zateżniania, reakcyjne zbiorniki # 2 (10) i # 3 (13), do których spływa ciecz z oddzielnika (9) dla cieczy i ciała stałego oraz drugiego oddzielnika (14) dla oddzielania cieczy od ciała stałego i obejmuje zbiornik (8) i (12) do dozowania neokationu w pomieszczeniu (7₃) do zateżniania będącego częścią reakcyjnego zbiornika # 1 (7) i w reakcyjnym zbiorniku (10).



WZÓR

