



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 276 A1

4(51) C 02 F 1/04
C 02 F 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 265 584 1	(22)	24.07.84	(44)	21.08.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Erkner, 1250 Erkner, Berliner Straße 3–8, DD

(72) Grubits, Reinhard; Klauke, Axel; Frömel, Jork; Richter, Herbert, DD

(54) Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abwässern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phenolen und Formaldehyd aus Abwässern, wobei das Phenol mit dem Formaldehyd zu niedermolekularen Polykondensationsprodukten eingesetzt werden. Das gewonnene niedermolekulare Polykondensat wird zur Herstellung von Resolen für die Span- und Faserplattenindustrie eingesetzt. Ziel der Erfindung ist die Rückgewinnung von Phenol und Formaldehyd aus Abwässern, die bei der Herstellung von PF-Harzen entstehen. Dabei soll die Umsetzung der zurückgewonnenen Rohstoffe sofort in ein verwendungsfähiges Produkt erfolgen. Erfahrungsgemäß erfolgt die Rückgewinnung von Phenol und Formaldehyd aus einem Abwasser und deren sofortige Umsetzung zu einem PF-Polykondensat, wenn das Abwasser mit NaOH und NH_3 in Anteilen von 100:1,25 bis 1,35:0,08 bis 0,1 gemischt und unter direkter Zuführung von Wärme der Gehalt an Methanol im Abwasser $< 2\%$ eingestellt wird. Bei Erreichen des gemischten Kondensationsgrades erfolgt der Abbruch der Polykondensationsreaktion durch Zugabe einer Säure. Die PF-Polykondensate werden durch Zugabe von 12–15 % NaOH gelöst.

Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abwässern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phenolen und Formaldehyd aus Abwässern und deren sofortige Umsetzung zu einem niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt. Das Verfahren kann in allen Betrieben, die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte herstellen, angewendet werden. Das gewonnene niedermolekulare Polykondensat wird zur Herstellung von Resolen für die Span- und Faserplattenindustrie eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Behandlung der Abwässer, die bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten anfallen, sind verschiedene Verfahren bekannt, die alle technisch aufwendig sind und hohe Unterhaltskosten verursachen.

So ist eine Behandlung von phenolhaltigen Gasabwässern bekannt, bei dem die phenolhaltigen Abwässer durch Verdampfen und anschließend Verbrennen beseitigt werden (DE-PS 817 423). Diese Abwasserbehandlung ist technisch aufwendig und die nicht umgesetzten Rohstoffe gehen vollständig verloren. Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei welchem das in Abwässern enthaltene Phenol und Formaldehyd durch saure Kondensation bei Temperaturen von 80 - 85°C eingesetzt wird (DE-OS 2054753). Das hierbei gewonnene Harz wird anschließend entwässert und kann dann weiter verarbeitet werden. Die Kondensationszeit bei diesem Verfahren beträgt ca. 30 Std. und das anschließend vollständige Verdampfen des Wassers ist ebenfalls zeit- und energieaufwendig.

Bei einem weiteren bekannten Verfahren werden die in Abwässern

enthaltenen Phenole und Formaldehyd durch saure Kondensation unter Druck in einem Rohrreaktor oder einer Kesselkaskade zurückgewonnen (DE-OS 2454675). Bei diesem Verfahren wird das vorgeschriebene Molverhältnis durch den Zusatz von Rohstoffen eingestellt. Das Verfahren ist somit unwirtschaftlich.

Ein bekanntes Verfahren zur Reinigung von phenolbasierte Bindemittel enthaltenden Abwässern sieht die Arbeitsgänge Ausfällung, Kondensation und Trennung in 2 Stufen vor (DE-OS 3217223). Das 2-stufige Verfahren ist dadurch technisch aufwendig und die abgetrennten Rohstoffe werden hierbei verhaldet.

Es ist auch bekannt, daß die Reinigung der mit Phenol verunreinigten Abwässer auf biologischem Wege durchgeführt werden kann. Diese Abwässer dürfen jedoch keine Aldehyde enthalten.

Die beschriebenen Verfahren sind kostenaufwendig und führen in der Regel nicht zur Rückgewinnung der Rohstoffe für eine erneute Verwendung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Rückgewinnung von Phenol und Formaldehyd aus Abwässern, die bei der Herstellung von PF-Harzen entstehen. Dabei soll die Umsetzung der zurückgewonnenen Rohstoffe sofort in ein verwendungsfähiges Produkt erfolgen. Ein weiteres Ziel des Verfahrens ist der Einsatz standardisierter technischer Ausrüstungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die chemische Aufbereitung der bei der Polykondensation von Phenolen mit Formaldehyd anfallenden Abwässern derartig, daß die Reaktion der im Abwasser vorhandenen Rohstoffe mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit zu einem eigenständigen PF-Polykondensat erfolgen kann. Dem Stand der Technik liegt bisher der Mangel zugrunde, daß durch die Anwesenheit von Methanol im Abwasser die Reaktionsbedingungen für eine schnelle Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd nicht gegeben sind.

Erfindungsgemäß erfolgt die Rückgewinnung von Phenol und Formaldehyd aus einem Abwasser und deren sofortige Umsetzung zu einem PF-Polykondensat, wenn das Abwasser mit NaOH und NH_3 in Anteilen von 100 : 1,25 - 1,35 : 0,08 - 0,1 gemischt und unter

3

direkter Zuführung von Wärme der Gehalt an Methanol im Abwasser
< 2 % eingestellt wird. Hierbei wird durch die Verringerung des
Methanolgehaltes im Abwasser die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen
Phenol und Formaldehyd erheblich gesteigert. Durch den Einsatz
eines alkalischen Mischkatalysators erfolgt die Umsetzung der im
Abwasser enthaltenen Rohstoffe fast vollständig. Der Einsatz des
Mischkatalysators ermöglicht es außerdem die Reaktion so zu steu-
ern, daß beim Erreichen eines gewünschten Kondensationsgrades der
Abbruch der Reaktion durch Zugabe einer Säure bis zu einem PH-
Wert ≤ 6 ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Rest-
gehalt an Rohstoffen im Abwasser < 0,1 % erreicht. Vor der Zugabe
der Säure ist es erforderlich, die Temperatur des Reaktionsge-
mischtes durch direkte Zugabe von Wasser auf eine Temperatur von
358 K zu senken. Diese Temperatursenkung wirkt sich positiv auf
die Konsistenz des Niederschlages aus. Der erhaltene Niederschlag
ist ein in Alkalien lösliches PF-Harz, das bei der Herstellung
von Span- und Faserplatten Verwendung findet. Erfindungsgemäß
werden durch Zugabe von 12 - 15 % NaOH die PF-Polykondensate ge-
löst.

Ausführungsbeispiel

Ein bei der PF-Harz-Herstellung anfallendes Abwasser weist einen
PH-Wert = 6 und einen Phenol-Gehalt = 2,75 % und einen Formalde-
hyd-Gehalt = 3,70 % auf. Die Abwasseraufbereitung nach dem er-
findungsgemäßen Verfahren erfolgt im diskontinuierlichen Char-
genbetrieb. Die Aufbereitungsanlage besteht aus einer Rührma-
schine, einem Rohrbündel-Wärmeaufträger und einem Behälter mit
Pumpe. Das Abwasser wird mit einer Pumpe in die Rührmaschine ein-
gefüllt. Die für die Charge erforderlichen Mengen Natronlauge und
Ammoniakwasser werden der Rührmaschine zugeführt. Die so vorbe-
reitete Charge wird durch Dampfeindüsung auf eine Temperatur
> 363 K aufgeheizt. Dann wird die Dampfzufuhr gedrosselt und
so geregelt, daß das Reaktionsgemisch bei der dann auf 373 K an-
steigenden Temperatur langsam weiterkocht.
Die Reaktionsanlage ist während der Anheiz- und Reaktionszeit auf
Destillation gestellt, d.h. die aufsteigenden methanolhaltigen
Brühdämpfe werden im Rohrbündel-Wärmeüberträger kondensiert und
laufen in den zugeordneten Behälter ab. In einem Steigerrohr wer-
den die Wasserdampfanteile kondensiert und laufen in den Rührma-
schinenbehälter zurück. Die in den Wärmeaustauscher gelangenden

Dämpfe haben damit einen höheren Methanolanteil. Das aus den Wärmeaustauschern in die Behälter ablaufende Kondensat kann mit einer Pumpe in den Lagerbehälter gepumpt werden. Wenn der gewünschte Kondensationsgrad der Charge erreicht ist, wird die Dampfzufuhr abgestellt und der Behälterinhalt durch Zugabe von Wasser auf ca. 353 K abgekühlt. Jetzt erfolgt die Zugabe von Salzsäure bis zum gewünschten PH-Wert ≤ 6 . Die Neutralisation und der damit verbundene Fällprozeß erfolgt bei eingeschaltetem Rührwerk, wodurch die erforderliche starke Turbulenz erzeugt wird. Die Zugabe der Salzsäure soll mit einem Durchfluß von 10 - 50 l/min erfolgen. Nach Zugabe der Salzsäure setzt sich das Harz innerhalb von 120 bis 200 min am Boden des Rührmaschinenbehälters ab. Während dieser Zeit wird durch Kühlen des Rührmaschinenbehälters die Temperatur des aufbereiteten Wassers auf < 353 K abgesenkt. Nach dem Absetzen des Harzes am Behälterboden wird die über dem Harz stehende Wasserphase in einen Behälter abgepumpt.

Nach dem Ablassen des aufbereiteten Abwassers wird zu dem abgesetzten Harz die erforderliche Menge Natronlauge gegeben und das Harz gelöst. Das somit erhaltene Produkt wird zwecks Weiterverarbeitung in einen Behälter gepumpt.

Das Abwasser weist folgende Kennwerte auf:

Phenolgehalt	0,08 %
Formaldehydgehalt	0,00 %
PH-Wert	< 6

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abwässern, welche bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß Abwasser mit NaOH und NH_3 in Anteilen von 100 : 1,25 - 1,35 : 0,08 - 0,1 gemischt und unter direkter Zuführung von Wärme bis auf ein Gehalt an Methanol $< 2 \%$ destilliert wird und die Kondensation der phenolischen Rohstoffe mit Formaldehyd im verbleibenden Abwasser bis zu $< 0,09 \%$ gerührt wird, wobei die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch schnelle Senkung der Abwassertemperatur auf 353 K und durch die Zugabe von HCL bei einem PH-Wert ≤ 6 ausgefällt und anschließend bei einer weiteren Zugabe von 12 - 15 % NaOH die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gelöst werden.