



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 251

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 11 72
(21) PV 7398-72

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 8/10
C 02 F 1/54

(40) Zveřejněno 23 08 74
(45) Vydáno 01 12 82

(75)

Autor vynálezu Domčík Leopold ing.,
Šputa Antonín ing.,
Veger Miloš ing. a
Vepřek Bohuš ing., Ostrava

(54) Způsob diskontinuální výroby fenolformaldehydových pryskyřic z odpadních vod

1

Vynález se týká způsobu výroby fenolformaldehydových pryskyřic z odpadních vod spojený s jejich odfenolováním.

Princip přípravy, záležející v kondenzaci přítomného fenolu s přidaným formaldehydem v alkalickém prostředí s následujícím vysrážením pryskyřice roztokem minerální kyseliny, je znám. Při diskontinuálním způsobu provádění této reakce za varu reakční směsi dochází k tvorbě pryskyřice, jejíž vlastnosti se u jednotlivých šarží velmi liší, což způsobuje potíže při dalším zpracování roztoku pryskyřice. Je to způsobeno především tím, že vlastnosti pryskyřice se při teplotě varu velmi rychle mění a není možno dostatečně rychle sledovat změny vlastností pryskyřice z hlediska jejího dalšího zpracování. Také změny složení odpadních vod, způsobující rozdíly v teplotách varu jednotlivých šarží, ovlivňují reakční dobu potřebnou k dosažení stejné kvality pryskyřice.

Jsou známy projekty, které uvedené nedostatky řeší kontinuálním způsobem výroby v trubkových reaktorech. Nevýhodou tohoto způsobu je, že pro poměrně malou rychlost reakce je nutné mít značně objemné zařízení, jehož udržování je velmi náročné.

K odstranění uvedených nedostatků směřuje navrhovaný diskontinuální způsob výroby fenolformaldehydových pryskyřic z odpadních vod obsahujících 2 až 7 % fenolu a formaldehyd v množství odpovídajícím hodnotě molárního poměru formaldehydu k fenolu v rozmezí 2 až 4, kondenzací fenolu s formaldehydem v alkalickém prostředí, například hydroxidu sodného, v teplotním rozmezí 75 °C až teplotou varu reagující směsi, po dobu 40 až 360 minut, následným ochlazením reakční směsi a vysrážením pryskyřice minerální kyselinou, například kyselinou sírovou, jehož podstata záleží v tom, že po kondenzaci se reakční směs ochlazuje řízeným chlazením v závislosti na době reakce, s výhodou lineární rych-

lostí $1^{\circ}\text{C}/2\text{ min}$ na teplotu v rozmezí 80 až 50°C , s výhodou na 65°C , přičemž obsah volného fenolu v alkalickém roztoku pryskyřice poklesne pod 50 mg/l , nebo se reakční směs ochladí na 90 až 70°C , s výhodou na 80°C , při které se reakce vede ještě po dobu 10 až 100 min , s výhodou 30 min , přičemž dojde ke snížení obsahu nezreagovaného fenolu v roztoku pod 100 mg/l . Pak se reakční směs dále ochladí na teplotu o 5 až 40°C , s výhodou o 15°C nižší, než je teplota, při které dojde v okyseleném vzorku ke shluknutí pryskyřice a vyčeření kapaliny nad ní a při této teplotě se vysráží hotová pryskyřice. Způsob řízeného chlazení a doreagování za nižší teploty není dosud znám v souvislosti se zpracováním odpadních fenolových vod.

Kondenzace v přítomnosti alkalického katalyzátoru probíhá podle vynálezu potřebnou dobu při konstantní teplotě blízké bodu varu a ukončení reakce je provedeno postupným, předem naprogramovaným chlazením reakční směsi na teplotu, při které reakce probíhá již velmi pomalu a čas potřebný pro následující technologické operace nemá vliv na kvalitu hotového výrobku. Po ukončení reakce je pryskyřice z alkalického roztoku vysrážena okyselením na pH 4 až $4,5$. Z hlediska dalšího zpracování je potřebné provádět srážení pryskyřice za vhodné teploty. Zkoušky ukázaly, že tuto teplotu je možno určit podle tzv. teploty "sbalení" pryskyřice. Podstata této zkoušky je stanovení teploty, při které dojde v okyseleném roztoku ke shluknutí pryskyřice a vyčeření kapaliny nad ní. Vysrážená pryskyřice se rozpouští v etanolu nebo alkalickém roztoku na hotový produkt.

Způsob zpracování odpadních fenolových vod podle vynálezu má oproti stávajícímu stavu řadu výhod. Zajišťuje možnost výroby fenolformaldehydové pryskyřice požadované kvality i dosažení potřebného stupně odfenolování odpadních vod na jednoduchém, lehce realizovatelném zařízení, jehož údržba je podstatně méně náročná než údržba kontinuálního zařízení. Podstatou kontinuálního způsobu odfenolování odpadních vod je provádění kondenzace při průchodu trubkovým reaktorem za pevně stanoveného teplotního režimu. Značné potíže při udržování tohoto zařízení v provozu vznikly v důsledku zanášení trubky reaktoru. Tím se mění rychlost toku a narušuje celý režim, až nakonec dojde k ucpání trubek, jejichž čištění je značně obtížné a nebylo dosud uspokojivě vyřešeno. Další výhodou je poměrně jednoduchá aplikace prvků měření a regulace, které mohou vliv obsluhy na technologický režim prakticky úplně vyloučit. Je zde také možnost analyticky sledovat průběh i konečný stupeň kondenzace a určit optimální podmínky pro vysrážení hotového produktu.

Příklady provedení

Příklad 1

Do míchaného diskontinuálního reaktoru o objemu 25 l bylo nadávkováno 15 l odpadní fenolové vody obsahující $4,7\%$ fenolu. Přídavkem formaldehydu byl molární poměr formaldehydu k fenolu upraven na $2,7$. Po vyhrátí reakční směsi na 95°C byl přidán katalyzátor - NaOH ve formě 42% roztoku v množství odpovídajícím 15% hmotnosti fenolu. Reakce byla prováděna při 95°C po dobu 70 min a pak byla reakční směs chlazená konstantní rychlostí 1°C za 2 min na 65°C . Průběh reakce byl sledován chromatografickým stanovením nezreagovaného fenolu a určením teploty sbalení pryskyřice. V průběhu dalšího chlazení z 65 na 32°C se stanovené hodnoty již prakticky neměnily. Při teplotě 32°C bylo provedeno vysrážení pryskyřice okyselením roztoku na pH $4,5$ pětiprocentní kyselinou sírovou. Byl získán dobře sedimentující produkt, jehož teplota sbalení byla 47°C a odpadní voda obsahovala 43 mg fenolu v 1 litru .

Příklad 2

Za použití zařízení, násady i katalyzátoru uvedeného v příkladě 1 byla kondenzace prováděna při teplotě 95 °C po dobu 60 min. Pak byla v průběhu 25 až 30 min snížena teplota reakční směsi na 80 °C. Při této teplotě pokračovala kondenzace a její průběh byl sledován chromatografickým stanovením nezreagovaného fenolu a určením teploty sbalení pryskyřice. Po 30 min klesl obsah fenolu pod 100 mg/l. Pak byla reakční směs ochlazená během 30 min na 65 °C. Po dochlazení na 30 °C a vysrážením pryskyřice byl získán produkt stejných vlastností jako v příkladě 1. Také obsah nezreagovaného fenolu byl nižší než 50 mg/l.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob diskontinuální výroby fenolformaldehydových pryskyřic z odpadních vod obsahujících 2 až 7 % fenolu a formaldehyd v množství odpovídajícím hodnotě molárního poměru formaldehydu k fenolu v rozmezí 2 až 4, kondenzací fenolu s formaldehydem v alkalickém prostředí, například hydroxidu sodného, v teplotním rozmezí 75 °C až teplotou varu reagující směsi, po dobu 40 až 360 minut, následným ochlazením reakční směsi a vysrážením pryskyřice minerální kyselinou, například kyselinou sírovou, vyznačený tím, že se po kondenzaci reakční směs ochlazuje řízeným chlazením, s výhodou lineární rychlostí 1 °C/2 min na teplotu 80 až 50 °C, s výhodou na 65 °C, nebo se reakční směs ochladí na teplotu 90 až 70 °C, s výhodou na 80 °C, při které se reakce vede ještě po dobu 10 až 100 min, s výhodou 30 min, a pak se reakční směs ochladí na teplotu o 5 až 40 °C, s výhodou o 15 °C nižší, než je teplota, při které dojde v okyselené reakční směsi ke shluknutí pryskyřice a vyčeření kapaliny nad ní, a při této teplotě se hotová pryskyřice vysráží.