

SPÔSOBY AKO ZNÍŽIŤ SPOTREBU ϵ -KAPROLAKTAMU PRI VÝROBE POLYAMIDOVÝCH VLÁKEN*

RUDOLF KLATT

Slovenská akadémia vied, Laboratórium výskumu umelých vlákien, pracovisko Svit (Tatry)

Odvetvie syntetických vláknotvorných polymérov je doteraz v štádiu prudkého vývoja, ktoré nemožno plne zachytiť. Je preto veľmi ťažké uviesť, do akej miery dnes známe postupy na výrobu vychodiskových látok sú stabilné, lebo v najbližšom čase sa môžu nahradiť novými jednoduchšími postupmi.

Skutočnosť, že sa dnes u nás i pri vlastnej výrobe polyamidového vlákna spracúva temer 75 % dovážaných surovín, núti nás kriticky hodnotiť výskum týchto vlákien a najmä ich prevádzkovú realizáciu.

Jednou z najdôležitejších úloh priemyslu umelých vlákien v ČSR je zvýšiť objem výroby a rozšíriť sortiment syntetických vlákien. V ČSR sa doteraz vyrába len syntetické vlákno, vlákno polyamidové — silon. Zvýšenie objemu výroby tohto druhu vlákna sa v budúcich rokoch dosiahne výstavbou nového závodu za pomoci SSSR (Kapron). Úzkym miestom však ostáva zaistenie potrebného množstva základnej suroviny — fenolu [9]. Na výrobu syntetických vlákien sa spotrebuje asi 35 % domácej produkcie fenolu [6]. Podiel fenolu, pripadajúci na túto výrobu, nebude možné podstatne zvýšiť. Hoci sa predpokladá v budúcich rokoch značné zvýšenie výroby polyamidových vlákien, bude relatívny objem výroby r. 1960 stále ešte nízky. Výroba polyamidových vlákien však bude kryť našu predpokladanú spotrebu. Treba mať, pravda, na mysli, že textilný priemysel doteraz nenašiel všetky možnosti ich uplatnenia [8].

Úlohou textilného priemyslu bude vyčerpať nové možnosti, ktoré poskytujú syntetické vlákna, a správne ich použiť. Výroba tovaru, pri ktorom by sa prednosti a prevaha syntetických vlákien nemohli úplne prejavíť, bola by pri dnešných hospodárskych podmienkach národohospodárskou stratou.

Aby bolo možné znížiť spotrebu surovín pri výrobe polyamidových vlákien, bude treba vypracovať a zaviesť spôsob zachytávania odpadových podielov a ich využitie.

Surovinová základňa každej zeme je špecifická a vyrastá z daných hospodársko-politických pomerov [5]. Je tu možnosť ukázať prakticky štyri hlavné surovinové zdroje, ktoré zaisťujú náš rozvoj umelých hmôt:

* Prednesené na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

výroba syntetických palív hydrogenáciou dechtov z hnedého uhlia,
výroba koksu z kamenného uhlia,
termické spracovanie ropy a využitie odpadových plynov,
zužitkovanie zemných plynov.

Aby sme si zväčšili základňu pre terajšiu výrobu ϵ -kaprolaktamu v ČSR, treba uvažovať o nasledovnom:

1. zvýšiť výrobu koksárenského fenolu,
2. zvýšiť výrobu fenolu pri karbonizácii dechtu,
3. hľadať nové cesty výroby syntetického fenolu:
 - a) cez sulfonáciu benzénu (podľa SSSR),
 - b) kuménovým systémom,
 - c) previesť benzen redukciou na cyklohexán a tento ďalej oxydáciou na cyklohexanón.

6-kaprolaktam má pre našu terajšiu výrobu mimoriadne veľký význam, ale i cesty vedúce ku klasickému polyamidu 66 (nylon) z hexametyléndiamínu a kyseliny adipovej sú pre nás zaujímavé.

Celkové množstvo terajšej výroby v ČSR sa spotrebuje takto: okrem 4% sa táto surovina (ϵ -kaprolaktam) spotrebuje vcelku na výrobu silonových vlákien, a to v pomere hodvábu ku striži ca 9,5 : 1,5. Spomenuté malé množstvo 4% sa používa na lakárske a lisovacie účely vo forme drviny. Na výrobu hodvábu sa dodáva prevažne 75% roztok, na výrobu striže kryštalický ϵ -kaprolaktam a na ostatné účely vo forme drviny.

1 kg ϵ -kaprolaktamu stojí t. č. 22,10 Kčs,

1 kg nevypranej drviny stojí t. č. 23,86 Kčs.

Spotreba ϵ -kaprolaktamu na 1 kg vlákien je u nás i v NDR v jednotlivých výrobniach:

Silon, n. p. (hodváb) 1,48 kg ϵ -kaprolaktamu,

Chemosvit, n. p. (striž) 1,18 kg ϵ -kaprolaktamu,

Schwarza NDR (hodváb) 1,20 kg ϵ -kaprolaktamu,

Schwarza NDR (kord) 1,21 kg ϵ -kaprolaktamu.*

Pranie polyamidového vlákna (silonového) vyžaduje si 20—30 l vody na 1 kg. Náklady pri výrobe polyamidového hodvábu sú zvlášť vyššie pri jemných titroch, než výrobné náklady laktamu. Cena laktamu preto nehrá takú dôležitú úlohu. Inak je to pri výrobe striže, pri ktorej výrobné náklady vlákna vôbec nie sú také vysoké ako pri hodvábe, takže náklady pre surovinu predstavujú oveľa väčšie percento celkových výrobných nákladov.

* Po zavedení regenerácie laktamu z pracích vôd sa predpokladá zníženie na 1,10—1,13 kg ϵ -kaprolaktamu na 1 kg kordu, t. j. zníženie asi o 6—8%.

Náklady v % pri striži sa zhruba delia:

ϵ -kapolaktam	89,0 %
energia	2,5 %
mzdy a platy	5,5 %
ostatné (údržba, rôzne nákl.)	3,0 %
dovedna	100,0 %

Hodnota suroviny pri umelom hodvábe, napr. kapróne, je ca 46 % z celkových nákladov. Jednoduché porovnanie podielov z celkových výrobných nákladov pri striži a hodvábe (89 a 46) treba, pravda, ešte korigovať o tie náklady, ktoré sú ešte zapríčinené premenou striže na priadzu.

O odpade a jeho spracovaní

Zužitkovanie odpadu z výroby

Jednou zo zvláštností výroby polyamidových vlákien, menovite hodvábu, je väčšie množstvo odpadu než pri výrobe iných druhov umelých a syntetických vlákien [3]. Odpad v podstate vzniká pri formovaní vlákna za vysokých rýchlostí, ako aj pri skaní vlákna so súčasným pretahovaním, kde v procese veľkého pretahovania je veľká možnosť odtrhnutia elementárnych vlákien. Odtrhnuté vlákna, ktoré sa získavajú v rozličných štádiách technologického procesu, majú rozdielnu štruktúru. Ako odpad sa môžu získať:

- a) neskané a nepretiahnuté vlákno,
- b) skané, ale nepretiahnuté vlákno,
- c) skané a pretiahnuté vlákno.

Na rozdiel od iných druhov vlákien sa polyamidové vlákno môže znovu roztaviť alebo depolymerizovať na monomér. Tieto zvláštnosti určujú základné smery zužitkovania vláknitého odpadu pri výrobe polyamidového vlákna. Odpad pri výrobe hodvábu, ktorý predstavuje pretiahnuté vlákna, môže sa po určitých doplnkových operáciách zužitkovať ako štaplové vlákno (striž). Tento spôsob zužitkovania odpadových vlákien je najúčelnejší. Všetky ostatné vláknité odpady, ako aj odpady živice, získavané v chemickom procese, môžu sa zužitkovať dvoma spôsobmi:

- a) bez rozloženia na monomér,
- b) rozložením polyméru na monomér — kaprolaktam.

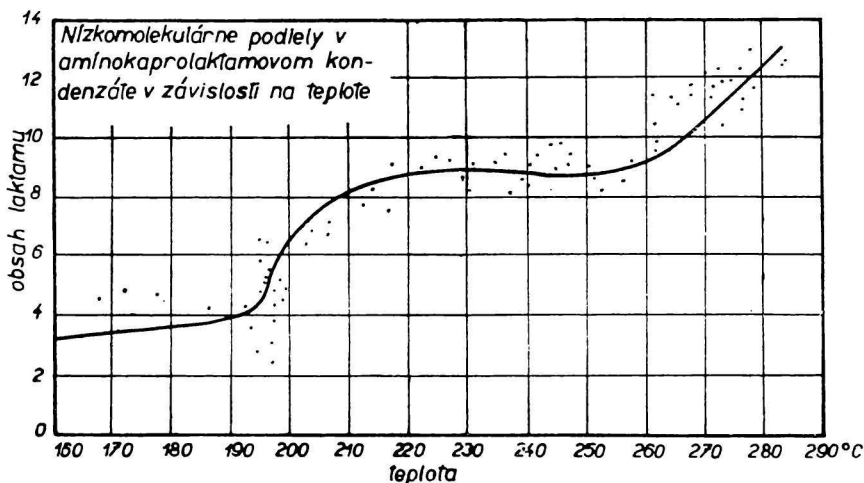
Odpadky polyamidovej živice a vlákien sa môžu po roztavení a prefiltrovaní použiť na získanie monovlákn a v niektorých prípadoch na získanie striže. Táto metóda zužitkovania odpadu je najjednoduchšia a v tom prípade, keď nie je veľmi znečistený a vlákno nie je farebné, je pretavovanie dostatočne účelné.

Rozklad odpadkov živice a vláken na kaprolaktam sa robí zahrievaním s lúhom pri 270—300 °C. Za týchto podmienok sa rovnováha posunuje na stranu vytvárania monoméru. Získaný laktam sa oddestiluje a po viacnásobnej destilácii pod vákuom sa používa na polymerizáciu. Pretože pri tomto procese prebieha čiastočný rozklad laktamu, výťažok monoméru nepresahuje 75—85 % z množstva spracovaného polyméru. Pre regeneráciu odpadkov rozkladom na kaprolaktam sa môžu zužitkovať všetky druhy odpadu, včítane zafarbených a matovaných vláken.

Uvedenou metódou môžu byť zužitkované iba odpady z výroby vláken silonových, perlonových a kaprónových.

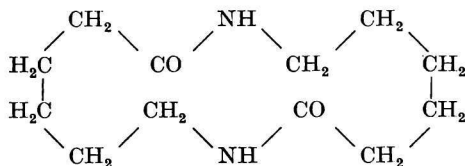
Zvláštny spôsob spracovania polyamidového odpadu záleží v tom, že sa odpad rozpúšťa napr. v krezole a potom sa roztok naleje na povrch vody alebo inej kvapaliny, ktorá rozpúšťa krezol a nerozpúšťa polyamid. Vznikne vláknitý kožový film, podobný pergamenu. Je to zvlášť obdoba staršieho postupu vypracovaného r. 1941 vo vtedajšom zlínskom výskumnom ústave, pri ktorom sa vytvorila vláknitá látka vytlačovaním krezolového alebo fenolového roztoku polyamidu do alkalického vodného roztoku [10, 11].

Najväčším nedostatkom silonu pri technickom spracovaní je nepochybne to, že rovnováha polymérneho a monomérneho laktamu, ktorá sa v každej perlónovej tavenine dostaví, je závislá od teploty. Pri polymerizačnej teplote táto rovnováha leží asi pri 88—90 % polymérnej formy. Na odstránenie nízkomolekulových podielov obsiahnutých v polymerizáte, treba vykonať pracovný proces, ktorý je nákladný, totiž extrakciu živicovej drviný a jej sušenie. Tým sa zníži i výťažok asi o 10 %.



Graf 1.

V rámci spomenutej už rovnováhy tvorí sa i pri spriadacom procese (z drvi-ny) znova 3,5 % nízkomolekulových podielov. Nízkomolekulové podiely pozostávajú v podstate z laktamu a vedľa toho z dimérneho, trimérneho lak-tamu a ďalších nízkych polymérov. Dimérny laktam napr. je dobre kryštalická zlúčenina, relatívne ťažko rozpustná vo vode; taví sa nad 300 °C a má tento štruktúrny vzorec:



V dôsledku prítomnosti týchto nízkomolekulových podielov prebieha prefa-hovanie pri silonovom hodvábe relatívne ľahko. Pred dokončením sa tieto podiely vyperú z hotového vlákna [1, 4].

Zachytávanie laktamových pár od hubice

Spriada sa do šachty (spriadacia šachta) o priemere 250 mm, ktorá sa môže vyhrievať i chladiť a pri ktorej možno ľahko vymeniť hubice. Odsávanie lakta-mového dymu sa robí bezprostredne za hubicou. Potom sa laktam vyperie vodou.

Regenerácia laktamu z pracích vôd

Za najlepší a najlacnejší spôsob regenerácie laktamu z pracích vôd pokladá dr. Klare [2] ich odparovanie vo viacstupňových vákuových odparkách. Tento spôsob je vraj rentabilný už od jednopercetnej koncentrácie.

Najvhodnejšie by bolo — a to kvôli doprave — zahustiť pracie vody hneď v závode, kde vznikajú, až na 80 % roztok a len takýto zahustený roztok kvôli ďalšiemu spracovaniu (čistenie atď.) poslať závodu, ktorý by pre všetky ostatné výrobné spracoval odpady.

Už roky sa pracuje na spätnom získaní laktamového dymu, a to odsávaním od hubice a rozpustením vo vode. Pod hubicou uniká asi 3 % laktamu v parách.

Laktam sa získava späť z extrakčnej vody odparovaním. Okrem toho možno ho vylúčiť pomocou alkalických soľných roztokov alebo lúhov, najmä v takých prípadoch, kde je možné spätné získanie lúhu. Na vylúčenie sodným lúhom sú potrebné koncentrácie od 18—22 % a pokiaľ možno za teplôt od 10—15 °C. Pri vyšších teplotách sa znižuje výťažok.

Vzniknuté roztoky obsahujú pod 0,5 % laktamu a okrem toho vyprané pre-paračné prostriedky. Na aktívne uhlie adsorbovaný laktam sa musí vyprať organickými rozpúšťadlami, kým na Wofatit adsorbovaný laktam sa dá lúhom vylúhovať. Pri správnej práci možno získať v druhom prípade asi 5—6 % vodné roztoky laktamu, ktoré sú bez soli. Pri všetkých adsorpciách zapríčiňujú

ťažkosti podiely preparačných látok, ktoré sa spolu adsorbujú. Túto ťažkosť možno obísť predradením buď aktívneho uhlia, alebo Wofatitu (rovnakého alebo iného typu). Laktam prechádza rýchlejšie a môže byť približne čistý v nasledujúcich adsorbéroch. Wofatity zachytávajú najviac 20 % laktamu a roztok sa musí zahusťovať ako pri predchádzajúcich spôsoboch. Ich životnosť vzhľadom na prítomné oleje je malá, preto sa tento spôsob zachytávania monoméru pri nich neuplatnil.

Pri spätnom získaní laktamu z pracích vôd sa získa mazlavý produkt obsahujúci preparáciu. Pri vákuovej destilácii možno z neho získať 70 % laktamu. Takto získaný laktam sa rozpúšťa vo vode so zákalom. Možno ho použiť ako prímies až do 20 % pri výrobe striže (vlnený typ).

Keď sa pri spätnom získaní laktamu odparovaním zvýši koncentrácia laktamu v pracích vodách na 40 %, možno tento vytrepať pomocou trichlóretylénu, a to tak, že sa laktam z drviny (alebo i z vlákna) vyextrahuje vodou, roztok sa zahustí na 40 % a tento sa vytrepe s trichlóretylénom. Kvapaliny sa v pokoji od seba oddelia. Laktam sa nachádza rozpustený v trichlóretyléne. Z trichlóretylénu sa potom znovu vodou vyextrahuje laktam. Laktam získaný týmto spôsobom je čistý, preto sa dá opäť priamo použiť vo výrobe. Laktam získaný späť takýmto spôsobom z pracích vôd z hodvábu sa dokonale zbaví preparačných prostriedkov. Pre zložitosť táto metóda doteraz nenašla použitie vo veľkom.

Vodný roztok laktamu (konečný) musí byť úplne zbavený trichlóretylénu, pretože prítomnosť chlóru v polymerizačnej zmesi ruší polymerizáciu. Týmto spôsobom možno získať späť iba 50 % laktamu.

Koncentrácia vôd, použitých na extrakciu drviny, obsahuje:

- I. voda 8 % laktamu,
- II. voda 4 % laktamu,
- III. voda 2—2,5 % laktamu.

Prvá voda sa potom samospádom dopravuje do trojčlennej vákuovej odpar-ky, kde sa zahusťuje laktam asi na 80 %. Takto získaný laktam je špinavý a je nepoužiteľný priamo do výroby, preto sa posielajú na rafináciu späť do výroby laktamu.

Pomer extrakčnej vody a drviny: 3 t drviny: 5—6 m³ vody.

Preparačné prostriedky sa musia z laktamu starostlivo odstrániť. Preparačných prostriedkov sa laktam zbavuje tým spôsobom, že volia sa také prepa-račné prostriedky, ktoré sú dobre rozpustné v studenej vode (emulgačný olej). Vlákninu sa potom perie tým spôsobom, že sa najprv vyperie studenou vodou až do úplného odstránenia preparačných prostriedkov; pričom sa laktam nepatrne rozpúšťa, potom sa pranie od monoméru prevádza troma horúcimi vodami obdobne ako pri extrakcii drviny. Takto získaný laktam je tiež špinavý (po zahusťení sa posielajú do rafinérií).

Polyamidový odpad v závode vzniká prakticky vo všetkých častiach výroby okrem prípravy zmesi. Odpad je viac-menej znečistený olejom, šlichtovacou emulziou a zašpinený. Rozoznávame 3 druhy odpadu:

- a) odpad vlákny, čistý,
- b) odpad vlákny, špinavý,
- c) odpad tvrdý.

Odpad vlákny, čistý vzniká najmä pri rezaní striže. Tento odpad je celý vlákny, nezašpinený. Časť obsahuje monomér a časť je praná. Celý je však šlichtovaný a obsahuje i olej. Na tento odpad je veľmi malý počet záujemcov. Je bielej farby.

Odpad vlákny, špinavý vzniká najmä v spriadacom oddelení pri pretrhnutí vlákna na preťahovacom valčeku a navinutím vlákna na tento valček. Má charakteristický vzhľad — značne utiahnuté krúžky. Ďalej sem patrí špinavý vlákny odpad. Všetok tento odpad obsahuje monomér, šlichtovaciu emulziu, olej, špinu atď. Ani na tento odpad nie je dopyt ani zájemci a prakticky sa všetok skladuje v závode. Skladovaním kvalita silne klesá, lebo obsahuje značné percento monoméru. Farba špinavo šedá — šedobiela.

Odpad tvrdý vzniká pri polymerizácii, najmä pri spustení kotlíkov, výmene filtrov, hubíc a pri poruchách polymerizačných zariadení. Sú to kúsky polyméru, bloky, placky atď. Tento odpad odoberali Čs. gramofónové závody, ale teraz ani pre tento druh niet spracovania, lebo gramofónové závody odoberajú odpad z výroby viniduru. Farbu má hnedú až čiernu, kvalita je tiež rôzna.

Kusový odpad (spôsob jeho spracovania):

1. priamo ho roztaviť a vyspierať na vlášie a struny,
2. rozpustiť a vyzrážať ho a takto pripravený polymér znovu použiť vo výrobe (lisovací prášok, primiešať k polymerizácii, pri výrobe lakov),
3. depolymerizovať.

Roztavenie vlákneho odpadu a liatie blokov, tyčí atď.

Stretávame sa tu s ťažkosťami pri dávkovaní tohto odpadu do kotlíkov. Vlákny odpad je prakticky nestlačiteľný. Bol podrobený tlaku 140 atm, ale celkom bez výsledku. Navrhne sa dopĺňovanie nekonečným závitom (princíp závitú na mäsovom strojčeku), ale pravdepodobne po vyjdení zo závitú zaujme odpad prvotný objem. Tento odpad ďalej obsahuje: olej, šlichtu, špinu. Výrobky sú bublinaté, bez zvláštnej pevnosti, tmavej farby. Treba ich prepracovať ďalej, t. j. rozpúšťať v atmosfére dusíka, ale i tak bude výroba lepších výrobkov s väčšou pevnosťou problematická. Prídavkom spriadacej zmesi a súčasným zahrievaním sa azda dosiahne lepšie spracovanie.

Sekanie umelých hmôt

Na sekanie umelých hmôt vykonštruovala Slovenská armatúrka, n. p., Myjava, sekací stroj č. SXD-318-00, ktorý dovoľuje rozsekať pevný kusový polyamid na drvinu.

Mnohostranné úlohy rozdrobenia v technike umelých hmôt sa dajú riešiť, keď sa namáhanie a teplota prispôsobujú elasticko-plastickému chovaniu [7].

Rozpustenie odpadu a spätné vyžrážanie polyamidu

Odpad sa rozpustí v zriedenej kyseline sírovej, sfiltruje sa, vyžráža v zriedenom čpavku, sfiltruje a premyje vodou. Po vysušení sa získa biely až slabo žltastý prášok, ktorý je 100% polyamidom bez obsahu monoméru.

Vlastnosti práškovitého polyamidu. Vzhľad: prášok biely až slabo žltastej farby. Bod tavenia: ca 200 °C. Rozpustnosť: H_2SO_4 , HCOOH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
 $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$.

Možnosti spracovania

a) Z filtra vzatý vlhký polyamid tabletovať a tablety spracovať v striekacích lisoch na rôzne výlisky.

b) Tablety vo zvláštnom kotlíku roztaviť a spriadať vlákna alebo struny (kotlík typu perlon).

c) Vlhkú zrazeninu miešať v pomere 1 : 3 s roztokom laktamovej zmesi (1 diel prášku + 3 diely laktamu), nechať normálne polymerizovať.

d) Vlhkú zrazeninu rozmiešať s destilovanou vodou v pomere 2 diely zrazeniny a 1 diel vody, dávkovať do zvláštného kotlíka, kde sa zrazenina po vyparení vody roztaví, a taveninu spriadať na struny, vlášie atď.

Uvažuje sa použiť regenerát primiešaním ako polymér pri polymerizácii ϵ -kapolaktamu, a to vo výške až 30 %.

Depolymerizácia

Podľa postupu spoločnosti Rhodiacéta (Francúzsko) [12] možno regenerovať superpolyamidy z laktamov a aminokyselín tak, že ich vyhrievame so silnou kyselinou (HCl , H_3PO_4 , kyselina benzénsulfónová) na 250—300 °C. Spočiatku aj za pridania vody a oddestiluje sa laktam vo vákuu.

Tepelná depolymerizácia na monomérny laktam, ktorá sa hneď skúšala, nedávala sprvu dobré výsledky. Pri zahrievaní nastával vždy čiastočný rozklad za vzniku farebných a nedestilovateľných splodín, ktoré veľmi znížovali výťažky a znečisťovali depolymerizačné nádoby množstvom bezcenných látok, ktoré nebolo možno dobre odstrániť. Depolymerizáciou je možné doteraz získať ca 70% monomeru. Iba v poslednom čase sa u nás podarilo vyriešiť problém tepelnej depolymerizácie laktamového polyamidu použitím bezvodých

alkalických uhličitanov ako katalyzátorov [13, 14]. Pri teplote asi 380 °C prebieha depolymerizácia v niekoľkých minútach bez znateľného rozkladu a výťažky laktamu sú nad 97 % teórie. Pri tlaku asi 12 mm Hg sa získa laktam úplne biely, kryštalický, s bodom tavenia 62—63 °C. V depolymerizačnej nádobe ostáva skoro čistý alkalický uhličitan, ktorý sa dá znovu použiť. Katalyzátora, pravda, treba pomerne veľa, pretože sa nemieša s roztaveným polymérom, a i potom sa treba postarať o dobrý styk polyamidu s katalyzátorom. Týmto spôsobom sa dá pomerne ľahko a lacno spracovať všetok odpadový laktamový polyamid, teda i starý farebný textil, odpad znečistený olejom, odrezky filmu, pásikov, atď. Upotrebený katalyzátor je sypký a ľahko sa odstraňuje. Možné destilačné zvyšky, ktorých je len nepatrné množstvo, nie sú vysokomolekulárne a dajú sa po vysypaní alebo vybratí suchého katalyzátora ľahko vymyť. Nie je však ešte známe, s akým množstvom odpadu sa skúšky robili a ako by sa choval odpad značne znečistený olejom, šlichtovacou emulziou a špinou. Je to však skutočne dobrá cesta, ako spracúvať polyamidový odpad. Pravda, nie je zatiaľ známe, s akým výťažkom pracuje metóda v skutočnosti.

Odpad vo výrobníach polyamidových vlákien v ČSR sa spracúva čiastočne až v poslednom čase znovuroztavením pevného a vláknitého odpadu polyamidu a vyspriadaním na vlášie.

Pre racionalizáciu výroby polyamidových vlákien v ČSR sa dnes zavádzajú rôzne opatrenia. Po ich uskutočnení (niektoré sú už uskutočnené, iné ešte stoja pred riešením) možno rátať so značným znížením výrobných nákladov a so zlepšením kvality. Tieto opatrenia sa vzťahujú napr. na tieto problémy:

1. Vyskúšať dávkovanie čo najkoncentrovanejšieho roztoku kaprolaktamu bez kyseliny aminokaprónovej a bez kyseliny octovej (hodváb).
2. Vyskúšať dávkovanie taveného laktamu s 0,5 % vody, pri 200 °C a s prídavkom vláknitého odpadu, resp. prachovitého polyméru, prezrážaného z roztoku silonového odpadu v kyseline soľnej (striž).
3. Urýchlene vyskúšať a zaviesť fúkanie vzduchu pod hubice na vytvorenia úplne konštantných podmienok pre stuhnutie spriadaného vlákna (hodváb).
4. Zaviesť zachytávanie laktamových pár od hubíc a ich regeneráciu (striž).
5. Upraviť spôsob prania tak, aby sa v pravej vode dosiahla čo najväčšia koncentrácia laktamu, minimálne 20 g/l (hodváb a striž).
6. Zaviesť regeneráciu laktamu z pracích vôd ich odparovaním vo viacstupňových vákuových odparkách (hodváb a striž).
7. Zaviesť vhodnú preparáciu silonových vlákien v práčkach po skončení prania vodou (hodváb a striž).
8. Vyskúšať a prípadne zaviesť vákuovanie cievok po praní v tlakových práčkach (hodváb).
9. Zaviesť výrobu silonového vlášia z odpadu (hodváb).

b) Pri hodvábe :

3,5 % monomér pri spriadaní,

9,5 % monomér a nízke polyméry pri praní,

9,0 % polymér (pevný odpad pri skaní); v tom je i 2,6 % pevného
odpadu krúžkového (zlepené vlákno pri spriadaní na
cievky),

22,0 % dovedna.

Zber termoplastov, t. j. plastických hmôt, ktoré sa teplom stávajú plastic-
kými, je veľmi dôležitý, lebo ich vrátenie k opätovnému spracovaniu má veľký
význam. Sú to medziiným polyamid a silon. Ak majú byť odpady plastických
hmôt plnohodnotnou surovinou, nesmú byť ani vzájomne pomiešané ani
znečistené. Všetky nečistoty zhoršujú mechanické vlastnosti hotového výrob-
ku. Každý druh odpadu treba dávať do debny alebo do sáčku osobitne a musí
sa zabrániť ich miešaniu. Expedičné zásielky treba opatriť nápisom druhu
plastickej hmoty a zaistiť všetko tak, aby nedošlo počas dopravy k zámene
a k znehodnoteniu. Veľmi znečistený odpad sa pridáva len do výrobkov, ktoré
obsahujú plnidlá, a kde prach a iné nečistoty nemajú vplyv na akosť hotového
tovaru.

Odpad vo výrobníach polyamidových silonových vláken možno deliť do
3 hlavných skupín:

a) laktamové pary — ako vznikajú pri spriadaní,

b) pracie vody s obsahom laktamu a nízkych polymérov, ako vznikajú
pri praní,

c) najrôznejší pevný polyamidový odpad vláknitý a v kusoch.

Všetky tri druhy odpadov sú viac-menej znečistené a pri vodných roztokoch
rôznej koncentrácie.

a) Laktamové pary možno zachytiť pod hubicou, rozpustiť vo vode a po
zahustení s ostatnými pracími vodami vo vákuových odparkách skoncentrovať
na roztoky laktamu o obsahu asi 80 % laktamu a rôznych nízkych polymérov.
Po takej operácii by mala nasledovať ďalšia rafinácia v jednom centrálnom
závoде, kde by sa pod odborným dozorom a pri vhodnom zariadení pokračo-
valo v čistení a koncentrovaní laktamu.

b) To isté platí i pre pracie vody uvedené pod a). Treba mať na mysli, že prí-
liš rozriedené vodné roztoky neznášajú po stránke hospodárnosti dopravu.
Bude preto potrebné takéto pracie vody zahustiť hneď tam, kde vznikajú,
a dopravovať iba na centrálnu, organizovanú regeneráciu po patričnom zahus-
tení na ca 80 % obsahu laktamu.

Laktam z extrakčných vôd možno vylúčiť aj pomocou alkalických soľných
roztokov alebo lúhmi. Možno ho tiež z vodných roztokov adsorbovať aktívnym
uhlím alebo Wofatitom. Wofatit zachytáva najviac len 20 %. Taktiež možno

laktam získať späť až do množstva asi 40% z čiastočne zahustených pracích vôd vytrepáním trichlóretylénom.

c) Pevný odpad možno spracovať rôznymi spôsobmi:

1. Priamym roztavením ho premeniť po filtrácii priamo buď znovu na vlákno, alebo ho liať do foriem (bloky, tyče, drvina atď.) [15].

2. Rozpustiť ho v zriedených kyselinách (H_2SO_4 , HCl) a po vyzrážaní, pridaním čpavku alebo vody, zbaviť nečistôt — vypať. Takto získaný regenerát (výťažok 75—80%) možno rôznymi spôsobmi použiť buď na priame spracovanie, alebo ako prímes pri polymerizácii kaprolaktamu. Odstránenie nečistôt polymérneho odpadu v zriedených kyselinách a na regeneráte samom sa dá urobiť pomocou trietanolamínu (NDR).

3. Rozpustiť v krezole a z tohto roztoku vyzrážať vodou.

4. Časť polyméru premeniť hydrolýzou na aminokaprónovú kyselinu, potrebnú pri polymerizácii kaprolaktamu.

5. Depolymerizovať s lúhom pri 270—300 °C na monomér a čistiť viacnásobnou destiláciou vo vákuu takto získaný kaprolaktam. Výťažok je asi 70% polyamidu podrobeného depolymerizácii.

6. Depolymerizovať silnými kyselinami (HCl , H_3PO_4 , kys. benzénsulfónová) pri 250—300 °C. Ostatné operácie, ako sú opísané v bode 5. Výťažok je asi 70% laktamu.

7. Depolymerizovať za prítomnosti alkalických uhličitanov pri teplote 380 °C. Výťažok ca 97% sa dá dosiahnuť po veľmi krátkom čase. Ostatné čistenie monoméru, ako je uvedené pod 5.

Je pochopiteľné, že vhodné, rýchle a spoľahlivé analyticko-fyzikálne a iné metódy sú bezpodmienečne potrebné nielen pre kontrolu surovín vláken, ale i na posúdenie spôsobilosti odpadu.

Spracovaniu odpadu polyamidu sa doteraz venuje malá pozornosť najmä preto, že sa tento odpad netriedi riadne na druhy.

Z toho zrejme vyplýva povinnosť, dbať starostlivo o hospodárenie s odpadom, lebo nedostatočnou starostlivosťou o využitie odpadu plastických hmôt spomaľujeme rozvoj nášho priemyslu a sami si znižujeme životnú úroveň.

Súhrn

Po krátkom uvedení do výroby syntetických vláken, najmä polyamidových, preberajú sa podmienky ich výroby vzhľadom na suroviny, výrobné procesy a ich hospodárnosť.

Hlavná časť je venovaná vzniku polyamidového odpadu všetkého druhu a jeho charakteristike čo do množstva a kvality. Ďalej sú kriticky prebraté dnes už známe postupy spracovania odpadkov vzniknutých pri výrobe polyamidových vláken a uvádzajú sa podrobnejšie údaje týkajúce sa perlonu, kaprónu a silónu, a to hodvábov a striže.

Nakoniec sa uvádzajú údaje o tom, aké sú v ČSR podnikové opatrenia na zníženie tohto odpadu na minimum a dáva sa návrh na vhodný spôsob zberu a racionálnej regenerácie odpadu.

LITERATÚRA

1. Grundmann, Prednáška, Chemikertagung, Rostock 1948.
2. Klare, *Kritische Betrachtung zur Herstellung von Perlon*, Chemische Technik 4, 133—139 (1952).
3. Rogovin, *Chimija i tehnologija iskusstvennych volokon*, Gizlekprom, Moskva 1952.
4. Runge, *Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademie Verlag Chemie, Berlin 1952.
5. Plecháč, *Surovinová základna plastických hmot v ČSR*, konferencia o plastických hmotách, Luhačovice 2.—4. II. 1953, Chemický průmysl 3, 28—30, 110—113 (1953).
6. Plecháč, *Rozvoj výroby plastických hmot v ČSR*, Za soc. vědu a techniku 3, 484—491 (1953).
7. Rumpf, *Zerkleinerung von Kunststoffen*, Kunststoffe 44, 43—48 a 93—103 (1954).
8. Piller, Informativní přehled 4, 3, 26 (1954).
9. Kudrna, *Rozvoj výroby umělých vláken v ČSR*, Za soc. vědu a techniku 4, 118—122 (1954).
10. Franc. pat. 875.600, Bata a. s., Zlín.
11. USA patent 2,562.373, Arnold O. M.
12. Franc. patent 992.052. Soc. Rhodiacéta.
13. Čsl. pat. prihl. PV-87-52. Wichterle O. a Chrastil J.
14. Čsl. pat. prihl. PV-1256/52. Wichterle O. a Chrastil J.
15. Špírk, *Technologie org. nových hmot*, Práce 327 (1948).