



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249 611

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 02 85
(21) PV 896-85

(51) Int. Cl.4
C 14 C 3/00

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 01 10 88

(75)
Autor vynálezu

ADÁMEK MILAN ing. CSc.,
BERÁNEK JAN ing., PARDUBICE,
EXNER RUDOLF, ZAROMĚŘ

(54)

Způsob přípravy pomocných chemických
prostředků pro kožedělný průmysl

Způsob přípravy pomocných prostředků pro kožedělný průmysl spočívá v tom, že se na odpadní vodné roztoky s obsahem akrylové nebo metakrylové kyseliny nebo jejich solí, popřípadě s obsahem anorganických solí, působí bazifikovaným roztokem chromitých nebo hliníkových solí a pH výsledného produktu se upraví na pH 2,5 až 7.

249 611

Vynález se týká způsobu přípravy pomocných chemických prostředků pro kožedělný průmysl z odpadních promývacích vod.

V literatuře je popisováno použití chromitých a hlinitých solí různých organických kyselin jako pomocných chemických prostředků v kožedělném průmyslu. Tyto sloučeniny se vyrábí z čistých surovin, poměrně drahých. Nyní bylo zjištěno, že odpadní vody z výroby různých esterů alifatických nenasycených kyselin, například akrylové, metakrylové, mají poměrně značný obsah výchozí kyseliny, podle technologického postupu buď volné, nebo často ve formě sodné nebo draselné soli, vedle obsahu anorganických solí například síranu sodného a podobně nebo volné anorganické kyseliny, například kyseliny sírové.

Příklad složení odpadních promývacích vod /alkalických/ využitých pro přípravu pomocných prostředků:

akrylan sodný	10,7 až 29,7 % hm.
síran sodný	0,1 až 4,6 % hm.
hydrogenuhlíčitan sodný	0 až 4,6 % hm.

$$\rho_{20} = 1,13 \text{ až } 1,17 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{pH} = 5,2 \text{ až } 10$$

Příklad složení odpadních vod kyselých:

$$\rho_{20} = 0,9 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{pH} = 4,5$$

kyselina akrylová = 9,6 % hm.

Isolace nenasycené alifatické kyseliny akrylové nebo metakrylové nebo jejich solí například sodné z odpadních promývacích vod je nákladná, přičemž kvalita získaného produktu není uspokojivá.

Potíže dělá i přítomnost anorganických solí. Také tmavé zbarvení produktu je pro řadu účelů nežádoucí. Likvidace těchto vod je problematická. Vzhledem k obsahu organických látek a anorganických solí není možno tyto vody z ekologických důvodů vypouštět do vodních toků, nehledě na národohospodářské ztráty, vzhledem k poměrně vysokému obsahu cenné alifatické nenasycené kyseliny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy pomocných chemických prostředků pro kožedělný průmysl podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na odpadní vodné roztoky s obsahem akrylové nebo metakrylové kyseliny nebo jejich solí, popřípadě s obsahem anorganických solí, působí bazifikovaným roztokem chromitých nebo hlinitých solí a pH výsledného roztoku se upraví kyselinou na pH 2,5 až 7.

Reakční rychlost tvorby komplexních sloučenin, které vznikají reakcí solí Cr^{+3} a/nebo Al^{+3} s kyselinou akrylovou a/nebo kyselinou metakrylovou nebo jejich solí je tak značná, že délka reakční doby neovlivňuje podstatně průběh a výtěžek reakce.

Reakce probíhá v kapalně fázi ve velmi širokém rozmezí od + 4 °C do teploty bodu varu reakční směsi. Pro složení reakční směsi je nutné, aby molární poměr kovu ke kyselině akrylové a/nebo kyselině metakrylové nebo jejich solím byl minimálně ekvimolekulární, s výhodou v přebytku v širokém rozmezí například až k 20násobnému mol. přebytku.

Bylo zjištěno, že je možno výhodně využít odpadní vody tohoto složení a připravit chromité nebo hlinité, popřípadě směsné komplexní sloučeniny chromitohlinité akrylové nebo metakrylové kyseliny, které se dají výhodně využít jako pomocné kožedělné prostředky. Pro toto využití není na závalu ani příměs anorganických solí, které jsou obsaženy v konečném produktu. S výhodou se využívá alkalické reakce odpadních vod, neboť připravované pomocné prostředky pro kožedělné účely je nutno bazifikovat.

Reakční produkty vznikají ve vysokém výtěžku, ve vyhovující čistotě a prakticky dochází tak k likvidaci organické složky odpadních vod.

Získané produkty vykazují velmi dobré aplikační vlastnosti. Vznikají ve formě vodné suspenze s vysokým obsahem požadovaného produktu. U výsledného produktu je výhodné pH upravit organickou kyselinou například šťavelovou nebo anorganickou kyselinou, například zředěnou kyselinou sírovou na pH 2,5 až 7.

Příklad 1

Ve 125 g vody bylo rozpuštěno 120,5 g $\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. K tomuto roztoku byl při 50 °C přidáván za míchání roztok s obsahem 20 g Na_2CO_3 , 30 g NaOH v 65 g vody a odpadní voda obsahující 29,7 % akrylanu sodného v množství odpovídající 15 g akrylanu sodného.

Složení odpovídající promývací vody bylo 29,7 % hm. akrylanu sodného, 2,7 % hm. síranu sodného, hustota = 1,15 g/cm³, pH = 5,2. Bylo připraveno 410 g produktu ve formě suspenze. Obsah sušiny je 44,6 %. Produkt byl použit pro činění hovězí holiny štípené v síle 3 až 3,5 mm. Bylo použito 15 % hmot. na váhu holiny. Takto zpracovaná useň měla teplotu smrštění 78 °C.

Příklad 2

75 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 200 g vody při 30 °C. Za míchání byl přidán vodný roztok akrylanu sodného ve formě odpadní vody. Bylo přidáno takové množství vody, které odpovídalo obsahu 84,6 g akrylanu sodného. Poté byl přidán roztok 53 g Na_2CO_3 ve 100 g vody. Reakční směs byla míchána 2 hodiny. Bylo připraveno 700 g produktu ve formě červenofialové suspenze o obsahu sušiny 22,5 %, pH produktu bylo upraveno přidavkem 50% H_2SO_4 na 5,8. Složení použité odpadní vody:
obsah - akrylan sodný 17,7 % hm.

Na_2SO_4 0,05 % hm.

NaHCO_3 0,51 % hm.

= 1,13 g/cm³

pH = 9,0.

Vzniklý produkt byl použit pro činění hověžinové holiny štípené v síle 3 až 3,5 mm v množství 15 % hmot. na váhu holiny. Takto zpracovaná useň měla teplotu smrštění 80 °C.

Příklad 3

Ve 250 g vody bylo rozpuštěno 184 g $\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a 70 g $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. K tomuto roztoku bylo za míchání přidáno 69 g Na_2CO_3 a 12 g NaOH ve 160 g vody. Reakční směs byla hodinu míchána. Pak bylo přidáno 15 g NaOH ve 125 g vody. 25 g akrylanu sodného bylo přidáno ve formě odpadní promývací vody. Složení promývací vody: 25,3 % hm. akrylan sodný, 4,6 % hm. Na_2SO_4 , $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$, pH = 5,6. Bylo připraveno 910 g tmavězelené suspenze. Obsah sušiny je 34,8 %, pH produktu bylo upraveno kyselinou šťavelovou na hodnotu 4,2. Tato suspenze byla použita pro činění hověží holiny štípené v síle 3 až 3,5 mm v množství 15 % hmot. na váhu holiny. Takto zpracovaná useň měla teplotu smrštění 84 °C.

Příklad 4

204 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 150 g vody. Přídavkem 68 g NaOH ve 120 g byla upravena bazicita chloridu hlinitého na 66 % Sch. K tomuto roztoku byl za míchání přidán roztok akrylanu sodného ve formě odpadní vody s obsahem 47 g akrylanu sodného. Reakční směs byla míchána 120 minut. Bylo získáno 490 g světle hnědé suspenze o obsahu 24,7 %. Bylo upraveno pH produktu zředěnou kyselinou mravenčí na 4,7. Složení použité odpadní vody: akrylan sodný 10,7 % hm., Na_2SO_4 0,1 % hm., NaHCO_3 5,25 % hm., $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$, pH = 10. Tento upravený produkt byl použit při činění hověžinové holiny štípené v síle 3 až 3,5 mm v množství 15 % hmot. na váhu holiny. Takto zpracovaná useň měla teplotu smrštění 73 °C. Vzorek je použitelný pro koželužskou případně i kožešnickou výrobu.

Příklad 5

Ve 250 g vody bylo rozpuštěno 241 g $\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Za míchání byl k tomuto roztoku přidáván při 50 °C roztok obsahující 40 g Na_2CO_3 , 30 g NaOH a 13,5 g kyseliny metakrylové ve for-

mě vodného roztoku /odpadní voda s obsahem: kyselina metakrylová 18,6 % hm., kyselina sírová 1,2 % hm., pH = 2,3/. Reakční směs byla 80 minut míchána. Produkt tmavě zelená suspenze, sušina 42,7 %. Produkt ve formě 10% roztoku má pH = 3,7. Produkt byl použit pro činění hověžinové holiny štípené v síle 3 až 3,5 mm v množství 15 % hmot. na váhu holiny. Takto zpracovaná useň měla teplotu smrštění 83 °C.

Všechny vzorky připravené způsobem podle vynálezu jsou použitelné pro koželužskou, případně kožešnickou výrobu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy pomocných chemických prostředků pro kožedělný průmysl, vyznačený tím, že se na odpadní vodné roztoky s obsahem akrylové nebo metakrylové kyseliny nebo jejich solí, popřípadě s obsahem anorganických solí, působí bazifikovaným roztokem chromitých nebo hlinitých solí při teplotách v rozmezí 4 °C až bodu varu reakční směsi, v molárním poměru kovu ku kyselině akrylové nebo metakrylové nebo jejich solím 1 až 20:1 a pH výsledného produktu se upraví na pH 2,5 až 7.