



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220053
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 14 C 3/06

(22) Přihlášeno 06 07 81
(21) (PV 5193-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

(75)

Autor vynálezu

DEDERLE TOMÁŠ ing., OTROKOVICE, ŘEHÁK PETR ing., GOTTWALDOV,
LUDVÍK JAROMÍR ing. CSc., OTROKOVICE

(54) Způsob výroby chromočiněných usní

1

2

Vynález se týká problematiky ekonomického využití činicích lázní při výrobě usní v koželužnách.

Účelem vynálezu je zvýšit využitelnost chromitých solí v činicích lázních až na 98,5 až 99,5 % a převést tak proces činění prakticky na „bezodpadový“.

Uvedeného účelu se dosahuje podle vynálezu tím, že se do piklu, sestávajícího ze směsi 2,0 až 5,0 hmotnostních procent chloridu sodného, 0,7 až 1,4 hmotnostního procenta kyseliny naftansulfonové a 0,15 až 0,5 hmotnostních procent organické mono-, di- nebo trikarboxylové kyseliny, nejlépe kyseliny octové nebo mravenčí používá kumulované lázně po ždímání usní po odležení, popřípadě z odpadních lázní z praní po činění z předchozího cyklu výroby usní, přičemž činění, v němž je použito 1,6 až 2,2 hmotnostního procenta kysličníku chromitého s objemem činicí lázně 30 až 80 %, pro niž je samostatně zachycena a použita lázeň po činění s okapání usní po uložení na koželužské kozy, se provádí po dobu 150 až 360 minut za teploty lázně, která se v průběhu činění zvyšuje ze 20 až na 50 °C.

Vynález se týká způsobu výroby chromočiněných usní s recyklací odpadních lázní obsahujících podíly chromitých solí mechanicky vyčištěných od zbytků kožní hmoty.

Klasické způsoby činění využívají technologickou lázeň jednorázově, tzn., že po ukončení operace se tato lázeň kanalizuje. Při dodržování všech opatření zaměřených na kvalitní průběh činění, dosahuje se všeobecně využitelnosti chromitých solí, které kolísá mezi 60 až 80 %, vztaženo na množství použité při počátku operace. Takto probíhající operaci činění není možno považovat za ekonomickou, přičemž navíc dochází k vysokému a nepřipustnému znečištění koželužských a odpadních vod chromitými solemi.

Z ekonomických a zejména z ekologických důvodů se proto v posledních letech hledají řešení, která umožňují zvýšit využití chromu při činění. Kromě úpravy technologických podmínek, vedoucích k vyššímu využití chromu se dále uplatňují zejména regenerace chromu srážením z odpadních břechek ve formě hydroxidu chromitého použitím regenerátu po jeho rozpuštění v kyselině sírové, nebo recyklace odpadních chromitých lázní, které se po čišťení a chemické úpravě opět používají v činění.

Jedním z rozhodujících faktorů při recyklaci odpadních lázní po činění je jejich sběr a shromažďování. Podle zvoleného technologického schématu se jedná o lázně z vlastního činění, z okapávání usní po jejich uložení, po praní po činění a ze ždímání po činění. Tyto lázně se mísí dohromady do jedné sběrné nádrže, takže výsledná koncentrace kysličníku chromitého se pak v závislosti na objemu použitých lázní, pohybuje v rozmezí 6 až 10 g/l, což představuje 0,4 až 0,8 %, vztaženo na holinovou hmotnost. Takto získaná lázeň se po mechanickém vyčištění a po případné úpravě pH používá z části buď do piklování, nebo pro speciální operaci předčinění. Druhá část se vrací do činicí lázně. Po ukončeném piklování, případně předčinění, se vyčerpaná lázeň již vypouští do kanalizace, přičemž se dosahuje koncentrace, opět v závislosti na objemu použité lázně, 2 až 4 g Cr_2O_3 /l, to je 0,1 až 0,2 % Cr_2O_3 na holinovou hmotnost. Použije-li se při činění např. 2 % Cr_2O_3 na holinovou hmotnost, zvýší se recyklační procento využití z 60 až 80 % na 90 až 95 %. Toto procento však stále nelze považovat za dostačující, jak z ekonomického, tak z ekologického hlediska.

Popsané nedostatky odstraňuje způsob výroby chromočiněných usní s recyklací odpadních lázní, obsahujících podíly chromitých solí, mechanicky vyčištěných od zbytků kožní hmoty, jehož podstata spočívá v tom, že se do piklu, sestávajícího ze směsi 2,0 až 5,0 hmotnostních procent chloridu sodného, 0,7 až 1,4 hmotnostního procenta kyseliny naftalensulfonové a 0,15 až 0,5 hmotnostních procent organické mono-, di-

nebo trikarboxylové kyseliny, nejlépe kyseliny octové nebo mravenčí používá kumulované lázně po ždímání usní po odležení, popřípadě s odpadní lázní z praní po činění z předchozího cyklu výroby usní, přičemž činění, v němž je použito 1,6 až 2,2 hmotnostního procenta kysličníku chromitého s objemem činicí lázně 30 až 80 %, pro niž je samostatně zachycována a použita lázeň po činění a okapání usní po uložení na koželužské kozy, se provádí po dobu 150 až 360 minut za teploty lázně, která se v průběhu činění zvyšuje ze 20 až na 50 °C.

Technický účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se využitelnost chromitých solí z činicích lázní zvýší z 90 až 95 procent na 98,5 až 99,5 %, takže to lze považovat z tohoto hlediska prakticky za bezodpadový. Tohoto efektu se dosáhne jednak tím, že se před činěním opracuje holina směsí organických kyselin, a to kyseliny naftalensulfonové v kombinaci s monokarboxylovými, dikarboxylovými či trikarboxylovými, jako jsou octová, mravenčí, šťavelová, citrónová apod., a to v takové koncentraci, aby pH řezu holiny se v okrajových vrstvách pohybovalo v rozmezí 4,5 až 4,8 a ve středních vrstvách v rozmezí 6,0 až 6,5, pH lázně po piklování 4,4 až 4,8. Tím se již při jednorázovém použití činicí lázně sníží koncentrace Cr_2O_3 v odpadní lázni na 0,3 až 0,4 % na holinovou hmotnost, což představuje při násadě 2 % Cr_2O_3 v odpadní lázni na 0,3 až 0,4 % na holinovou hmotnost, což představuje při násadě 2 % Cr_2O_3 80 až 85 % využití, které se příznivě promítá při následné recyklaci.

Další a hlavní zvýšení využití Cr_2O_3 podle vynálezu spočívá v tom, že odpadní chromitá lázeň po činění se neakumuluje s lázní získanou po ždímání ani s případnými pracími vodami, nýbrž se používá samostatně zpět do činění, zatímco lázeň ze ždímání, případně z praní po činění se používá do piklu či předčinění. Tím se dosáhne toho, že koncentrace Cr_2O_3 je v piklovací či předčiňovací lázni mnohem nižší, než když je používána břечка kumulovaná, což ve svém důsledku přináší výrazné snížení koncentrace Cr_2O_3 v odpadních lázních z těchto operací až na 0,01 až 0,03 % Cr_2O_3 vztaženo na holinovou hmotnost, které představují využitelnost 98,5 až 99,5 % při nasazení Cr_2O_3 v rozmezí 1,8 až 2,4 % na holinovou hmotnost. Toto rozdělení používání odpadních chromitých vod lze provést při jakémkoliv způsobu činění.

Způsob podle vynálezu je dále blíže objasněn dvěma příklady provedení.

Příklad 1

Odpadní chromitá lázeň z klasického chromočinění, kdy v piklu bylo použito 1,5 až 2 % kyseliny naftalensulfonové ve směsi s 0,5 až 1 % mravenčanu vápenatého a 0,3

až 0,8 % formaldehydu a do činění nasaze-
na chromitá břecha v množství 2,4 % Cr_2O_3
o bazicitě 45°Sch se jímá do zvláštní sběr-
né nádrže, vyčistí se od zbytků kožní hmo-
ty a použije se k následovnému cyklu či-
nění. K této lázni se přidá čerstvá břecha
v takovém množství, aby celková ná sada
 Cr_2O_3 činila opět 2,4 % na holinovou hmot-
nost, to znamená, 55 % odpadních lázně o
koncentraci 9 g $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$ a 12,7 % chromité
redukované břechy o koncentraci 150 gramů
 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$. Odpadní lázeň ze ždímání po 24ho-
dinovém založení představující okolo 20 %
na holinovou hmotnost a koncentraci 4 g
 Cr_2O_3 a přebytek odpadní činicí lázně v
množství 5 % se použije k předčinění, při-
čemž operace piklování se nemění. Lázeň
po piklování, jež neobsahuje žádný chrom
se kanalizuje a dále se kanalizuje lázeň po
předčinění v množství asi 60 % na holino-
vou hmotnost o koncentraci 0,5 g $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$.
Pro zachování hustého líce s jemnou kres-
bou se do předčinění i činění přidá 0,5 až
1 % NaCl.

Příklad 2

K piklování se použije směs 3,5 % NaCl,

1 % kyseliny naftalensulfonové a 0,3 % ky-
seliny octové. Po skončeném piklování se
přidá 12 až 13 % chromité břechy o kon-
centraci 150 g Cr_2O_3 , bazicitě 45°Sch. Po 4-
hodinovém činění včetně otupení získáme
55 až 60 % odpadní chromité lázně o kon-
centraci 6 až 7 g $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$, kterou použijeme
po vyčištění k dalšímu činění, případný pře-
bytek 1 až 5 % se použije do piklovací láz-
ně. Odpadní břecha po ždímání v množství
20 % a koncentraci 2,5 g Cr_2O_3 se použije
do piklu, přičemž množství kyselin se ne-
mění. Po ukončeném piklování se lázeň ka-
nalizuje v množství 60 % a koncentraci 0,2
až 3 % $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$. Vyčištěná odpadní lázeň z
činění se v množství 55 % použije v novém
cyklu ve směsi s 9 až 10 % čerstvé chromi-
té břechy o koncentraci 150 g Cr_2O_3 tak,
aby ná sada představovala opět 1,8 až 1,9 %
 Cr_2O_3 na holinovou hmotnost. Pro zachová-
ní hustého líce s jemnou kresbou se do či-
nění přidá 0,5 až 1 % NaCl. Teplota činění
se v průběhu činění postupně zvyšuje z
25 °C na 40 až 45 °C, doba činění se pohybu-
je od 180 až 300 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby chromočiněných usní s re-
cyklací odpadních lázní obsahujících podí-
ly chromitých solí, po jejich mechanickém
vyčištění od zbytků kožní hmoty, vyznačují-
cí se tím, že se do piklu, sestávajícího ze
směsi 2,0 až 5,0 hmotnostních procent chlo-
ridu sodného, 0,7 až 1,4 hmotnostního pro-
centa kyseliny naftalensulfonové a 0,15 až
0,5 hmotnostních procent organické mono-,
di- nebo trikarboxylové kyseliny, nejlépe ky-
seliny octové nebo mravenčí, používá ku-

mulované lázně po ždímání usní po odležení,
popřípadě s odpadní lázní z praní po či-
nění z předchozího cyklu výroby usní, při-
čemž činění, v němž je použito 1,6 až 2,2
hmotnostního procenta kyseličnicku chromi-
tého s objemem činicí lázně 30 až 80 %, pro
niž je samostatně zachycována a použi-
ta lázeň po činění a okapání usní po uložení
na koželužské kozy, se provádí po dobu
150 až 360 minut za teploty lázně, která se
v průběhu činění zvyšuje ze 20 až na 50 °C.