



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251481
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 14 C 1/08

(22) Prihlášené 05 06 84
(21) (PV 4224-84)

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

KOPNÝ JÁN ing., CHYNORANY, KOMOROVÁ EVA ing., PRIEVIDZA

[54] Spôsob výroby usní

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby usní, pri ktorom sa znižuje množstvo činiacich látok, najmä soli chrómu, hliníka, zirkónu, titánu, molybdénu a ich zmesí, v odpadných kúpeľoch.

Pri tomto postupe sa pred činením na odvápnenu a vymorenu holinu pôsobí vodným roztokom alebo emulziou obsahujúcou chlórované tuky, nachlórované na 5 až 20 % hmot. obsah chlóru, v množstve 0,01 až 5 % hmot., počítané na holinu. Vodný roztok alebo emulzia obsahuje s výhodou aspoň jednu látku zo skupiny látok zahrňujúcich povrchovo aktívne látky, olej na tureckú čereň, nízkomolekulový podiel z výroby polyetylénu.

Vynález sa týka spôsobu výroby usní, pri ktorom sa znižuje množstvo činiacich látok v odpadných kúpeľoch.

Otázky životného prostredia donedávna menej sledované sa stávajú aktuálnymi a všetky technologické procesy, či už existujúce alebo nové sa hodnotia aj v tejto, pre výroby „ekonomicky“ nezaujímavej oblasti. Existujú v podstate dva možné postupy.

Prvým a menej zaujímavým je zavedenie výroby bez ohľadu na typ a množstvo vznikajúcich odpadov a až ich následná likvidácia v „druhom“ technologickom kroku.

Druhým, omnoho zaujímavejším, je zavedenie technológie, ktorá neprodukuje odpad, alebo len minimálne množstvo a vo väčšine sa zaobíde bez „druhého“ technologického kroku. Oblasť koželužskej technológie a osobitne operácie v tzv. „mokrých procesoch“ sú tohto dôkazom.

Medzi odpadovo náročné bývajú vo väčšine radené lúžiace a činiace procesy, ktoré predstavujú podstatu problému koželužských odpadových vôd. Ich náročnosť na čistenie nie je len v obsahu chloridových, sírnikových alebo síranových aniónov, či zlúčenín chrómu, zbytkov bielkovín, mukopolysacharidov, či tukových látok, ale aj v reakčných splovinách, ktoré v týchto zložitých systémoch prebiehajú po ich zmiešaní v kanalizačných systémoch.

Prvým krokom k zlepšeniu uvedenej situácie bolo v činení oddelenie odpadných vôd, resp. ich recirkulácia do ďalšej činennej várky. Tento postup popisuje čs. autorské osvedčenie č. 220 053 s využitím mono- až trikarboxylových kyselín, v prostredí chloridu sodného a prídavku naftalénsulfónovej kyseliny. Účinok teploty počas činenia mení bazicitu činiaceho média a pozitívne vplýva na lepšie využitie chrómu.

V súčasnosti je známy aj spôsob činenia holiny 0,01 až 5 % solí hliníka, chrómu alebo zirkónu, pričom sa na holinu pôsobí alkyloamidmi masných kyselín C₈ až C₃₀ pri teplote 10 až 60 °C, resp. s prídavkom likrovacích prípravkov, resp. s prídavkom vyšších masných kyselín a povrchovo aktívnych látok. V priebehu činenia sa pôsobí sulfochloridmi, aldehydmi, dichlórtiazínmi alebo ich derivátmi.

Zníženie množstvo chrómu v odpadných kúpeľoch opisuje franc. patent č. 2 461 756, pričom činenie sa uskutočňuje s minimálnym množstvom kvapaliny.

Tiež známy postup s využitím uzatvorenej nádoby, v ktorej sa počas činenia zvyšuje tlak, ktorý napomáha k vyčerpaniu činiva. Podobne NDR patent č. 133 969 opisuje dvojitú postupnosť činenia v stacionárnej nádobe s následným naviazaním činiva v tepelnej komore.

Interakciu sytanov benzénsulfónových, benzénkarboxylových, naftalénsulfokyselín, ktoré môžu ako substituenty obsahovať hydroxy-, amino-, nitro-, alebo halogénovú skupinu s počtom atómov do 6 s využitím sa-

mobázifikujúcich zlúčenín. Využitie alifatických monokarboxykyselín, resp. ich vodných emulzií s následným činením popisuje aut. osvedčenie ZSSR č. 208 175. V. Brit. patent č. 1 472 267 popisuje zmes na činenie, predčinenie a mazanie koží, ktorá vznikne zemulgovaním síranu chromitého a alkylsulfo-nátu, pričom alkylový zbytok obsahuje aspoň osem uhlíkov. Aplikuje sa vo forme prášku. Podobne sa aplikuje prípravok V. Brit. pat. č. 1 363 342 zložený z chromitého činiva, produktu chlorácie parafínu C₈ až C₂₄, ktorý obsahuje 20 až 50 % hmot. chlóru a adičnú zlúčeninu s 20 až 75 mólmi etylénoxidu na 1 mól alkylfenolu, arylfenolu alebo masného alkoholu.

Doteraz známe postupy chromičenia majú veľkú nevýhodu v nízkej efektívnosti využitia činiacich látok. V bežnej koželužskej praxi sa pohybuje toto využitie v rozsahu 60 až 90 %, pričom spodné číslo je v prevádzkach pracujúcich „klasickým“ činením s redukovanými brečkami a klasickým otupovaním, stred intervalu patrí čineniu samobázifikujúcim spôsobom otupovania a horná hranica už uvedeným novým spôsobom činenia (vyzrážanie činiva a jeho opätovné použitie, recirkuláciou odpadných vôd a kúpeľov zo žmýkania a odkvapania a podobne).

Nedostatkom posledných je náročnosť na technologické zariadenia, problematické odstraňovanie tuhých zložiek v recyklovaných kúpeľoch, nárast kvapaliny v kúpeľoch po každom cykle, zvyšovanie obsahu aniónov hlavne chloridových a síranových a v neposlednej miere nutnosť minimalizácie ľudského faktora pri tejto tak náročnej a zložitej koželužskej operácii.

Tieto nedostatky odstraňuje postup podľa vynálezu, pri ktorom sa znižuje množstvo činiacich látok v odpadných kúpeľoch, najmä soli chrómu, hliníka, zirkónu, titánu, molybdénu a ich zmesí. Uskutočňuje sa tak, že sa pred činením na odvápnenu a vymorenú holinu pôsobí vodným roztokom alebo emulziou obsahujúcou chlороvané tuky, na chlороvané na 5 až 20 % hmot. obsah chlóru, v množstve 0,01 až 5 % hmot., počítané na holinu, s výhodou za prítomnosti aspoň jednej látky zo skupiny zahrňujúcej povrchovo aktívne látky, olej na tureckú červen, nízkomolekulový podiel z výroby polyetylénu.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je podstatne vyššie využitie chrómu v procese činenia holín, čím dochádza k zníženiu jeho výstupnej koncentrácie. V dôsledku lepšieho využitia chrómu je možné i znížiť koncentráciu chrómu v činiacom kúpeli, čím na výstupe je ešte viac znížená jeho koncentrácia, tým sa sekundárne zníži stupeň znečistenia odpadných vôd bez zhoršenia fyzikálno-chemických vlastností usní.

Chlороvané tuky, ktoré sa pridávajú priamo ako prídavok do piklovacieho kúpeľa,

alebo následne po piklovaní, pôsobením vodného roztoku chlôrovaných tukov, prípadne s emulgátormi a parafínmi nízkomolekulovým podielom z výroby vysokomolekulového polyetylénu na holinu.

Na chlôrovanie tukov sa používajú buď hovädzie, alebo bravčovicové tuky, ktoré musia pred chloráciou obsahovať minimálne množstvo vody. Chlorácia tukov sa robí chlôrom pri teplote do 100 °C. Pritom pri chlorácii pôvodne žlté tuky prechádzajú pri nízkom obsahu chlôru do 13 % hmot. čiernym sfarbením. Po naviazaní ďalšieho množstva chlôru začínajú chlôrované tuky postupne hnednúť, žltnúť až do bledožltá.

Chlorácia sa vedie tak, aby prebiehala len adícia na dvojité väzby, len minimálne so substitúciou chlôru namiesto vodíka. Chlorácia prebieha výhodne v sklenenej nádobe, resp. poolovene chlorátore, kde nedochádza ku korózii aparatury a tým k znečisteniu pripravovaných chlôrovaných tukov železom, prípadne prísadami legúr. Po chlorácii sa nezreagovaný chlór vytesní dusíkom, prípadne inertným plynom a po „odchlôrovaní“ sa stabilizujú prídavkom etanolamínov.

Prídavkom sa pôsobí na vyčinenú holinu 10 až 120 minút, aby tento unikol do medzivláknitých vrstiev kolagénu. Tu sa naviaže chlôrovaný tuk na kolagénové vlákna holiny, čím sa zlepši prístup činiacich látok do holiny. Prídavok povrchovo aktívnych látok, či už sú to aniónaktívne povrchovo aktívne látky, napr. alkalické soli naftalénsulfónovej kyseliny alebo neiónogénne povrchovo aktívne látky napomáhajú prenikanie chlôrutukov i činiwa do holiny. Zvýšenie využitia chrómu v činiacom kúpeli napomáha tiež prídavok parafínov, napr. nízkomolekulového podielu z výroby vysokotlakového polyetylénu.

Chlôrované tuky zvyšujú využitie nielen chrómu z činiacich kúpeľov, ale taktiež zlúčenín hliníka, zirkónu, titánu, molybdénu alebo ich zmesí s chrómovými soľami.

Prevedenie spôsobu podľa tohoto vynálezu uvádzajú príklady, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

Príklad 1

Na holinu v technologickom zariadení sa pôsobí piklovacím kúpeľom zloženým z 90 percent vody, 5 % NaCl, 1 % H₂SO₄. Po 15 minútach pôsobení pridáme do kúpeľa 0,2 percenta hmot. chlôrovaných odpadných koželužských tukov na holinu s prídavkom sodnej soli naftalénsulfónovej kyseliny a nízkomolekulového podielu z výroby nízko-hustotného polyetylénu. Zmes necháme pôsobiť na holinu 40 minút a potom činíme brečkou obsahujúcou 6 % Cr (40 až 45 °Sch), po 30 min. pôsobení pridáme 6 % Cr brečky počítané na holinu. Po 3 až 4 hodinách otupujeme brečku 0,2 % NaHCO₃, 3-krát v 20 až 30-minútových intervaloch. Využitie

chrómu podľa tohto príkladu dosahuje 88 % hmot.

Príklad 2

Na holinu v technologickom zariadení sa pôsobí piklovacím kúpeľom zloženým z 50 až 70 % vody, 0,07 % chlôrovaných odpadných koželužských tukov s prídavkom oleja na tureckú červeň, ktorá pôsobí na holinu 30 až 40 min. Potom sa aplikuje 0,6 až 0,7 % hmot. Dirinalu (organické kyseliny nenapučiavacie) po dobu 60 min. Ďalej sa pridá 5 % Cr-brečky (33 až 38 °Sch). Po 60 minútach sa pridá 6 až 6,5 % brečky takej istej bázičnosti a po 3 až 5,0 hodinách 0,1 až 0,2 % mravčanu vápenatého po dobu 60 až 120 minút. Otupovanie sa robí 0,1 % roztokom NaHCO₃, po dobu 1 až 2 hodín. Ďalej sa na otupovanie použije 0,2 % NaHCO₃. Po 1 až 2 hod. kombinovaného pohybu a kľudu 0,2 až 0,25 % NaHCO₃, po 90 až 120 min. je technológia činenia ukončená. Využitie chrómu z kúpeľa je 90 %.

Príklad 3

Na holinu v technologickom zariadení sa pôsobí piklovacím kúpeľom zloženým z 50 až 70 % hmot. vody, 3 až 5 % hmot. NaCl, 0,3 až 0,5 % hmot. mravčanu vápenatého, 0,3 až 0,6 % hmot. italanhydridu. Po 10 až 15 min. pohybu pridáme 0,1 % chlôrovaných odpadných koželužských tukov s prídavkom etoxylovaného dodecylamínu. Po 30 až 40 min. pohybu pridáme 1 až 1,2 % H₂SO₄. Po 30 až 50 min. pohybu pridáme 11 až 12 % Cr-brečky (38 až 40 °Sch) a po 10 až 15 minútach pohybu sa pridá 0,4 až 0,6 % kaus-tického magnezitu (Lovinit), ktorý bol 24 hodín pred aplikáciou rozmiešaný 5 až 10 násobku vody. Po 4 až 5 hod. pohybu je holina vyčinená. Využitie chrómu je 90 % hmot.

Príklad 4

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že holina sa pred činením predčíní aldehydmi. V tomto prípade je využitie chrómu 87 %.

Príklad 5

Postup podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že časť chrómu sa nahradí zirkónom alebo molybdénom alebo titánom alebo hliníkom. Vo všetkých prípadoch je využitie chrómu 90 %-né.

Príklad 6

Postup podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že odpadový kúpeľ z činenia odkvapania, žmýkania a vyzrážania sa po odstránení tuhých častíc použije na predčinenie holiny v ďalšej várke.

Príklad 7
(zrovnávací)

Postupuje sa podľa príkladu 1 s tým, že sa po piklovaní nepridávajú do kúpeľa

chlórované tuky, povrchovo aktívne látky ani nízkomolekulový polyetylén. V tomto prípade sa zníži využitie chrómu na 70 až 75 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby usní, pri ktorom sa znižuje množstvo činiacich látok v odpadných kúpeľoch, najmä soli chrómu, hliníka, zirkónu, titánu, molybdénu a ich zmesí, vyznačujúci sa tým, že sa pred činením na odvápenú a vymorenú holinu pôsobí vodným roztokom alebo emulziou obsahujúcou chlórované tuky, nachlórované na 5 až 20 % hmot.

obsah chlóru, v množstve 0,01 až 5 % hmot., počítané na holinu.

2. Spôsob výroby usní podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok alebo emulzia obsahuje najmenej jednu látku zo skupiny zahrňujúcej povrchovo aktívne látky, olej na tureckú červeň, nízkomolekulový podiel z výroby polyetylénu.