



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208461

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 28 12 77
(21) (PV 8937-77)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 02 77
(20589 A/77) Itálie
(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 15 04 84

(51) Int. Cl.³
C 14 C 3/06

- (72) Autor vynálezu ANCONA ADOLFO a BARTOLI ISMAELE, MILÁN (ITÁLIE)
(73) Majitel patentu MONTEDISON S. p. A., MILÁN (ITÁLIE)

(54) Způsob chromočinění usní

Vynález se týká způsobu chromočinění usní, při kterém se používá přípravku obsahujícího neutrální nebo bazické chloridy hlinité a/nebo sírany hlinité a komplexotvorné činidlo v prostředí okyseleném například kyselinou chlorovodíkovou a/nebo sírovou.

Použití hlinitých solí při činění usní je dobře známo, přičemž se používá například síranu hlinitého nebo chloridu hlinitého, více nebo méně bazického.

Výsledky takového činění nejsou však zcela uspokojivé pro malou odolnost vyčíněných usní proti působení vody a pro nízkou teplotu smršťování.

Používání solí chromu při činění usní přináší technologicky dobré výsledky, z hlediska ochrany životního prostředí však nevyhovují. Kromě toho se v budoucnosti očekává značný nedostatek minerálů obsahujících chrom pro stoupající vzrůst spotřeby této suroviny v nejrozličnějších průmyslových oborech.

Úkolem vynálezu je proto nalézt způsob, který by byl vhodný pro činění usní bez shora zmíněných nedostatků a který by byl použitelný snadno v průmyslovém měřítku.

Způsobem podle vynálezu se těchto cílů dosahuje chromočiněním usní, při kterém se používá přípravku obsahujícího hliník, který je vyznačen tím, že se useň zpracovává chromočiněním kyselou směsí obsahující neutrální nebo bazické chloridy hlinité a/nebo sírany hlinité v množství 0,6 až 2 % hmotnostního hliníku, vyjádřeno jako oxid hlinitý, vztaženo na hmotnost surové usně, a komplexotvorné činidlo, sestávající z polykarboxylových organických kyselin nebo z jejich alkalických solí, přičemž množství chromu vyjádřené jako oxid chromitý je alespoň 0,2 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost surové usně.

208461

Zjistilo se totiž s překvapením, že použití uvedeného přípravku obsahujícího hliník za normálního způsobu činění umožňuje podstatné snížení obvykle nutného množství chromu, přičemž se dosahuje výsledků podobných nebo dokonce lepších než za normálního chromočinění.

Při normálním chromočinění se používá množství bazického síranu chromitého, jež přepočteno na oxid chromitý odpovídá asi 3 %, obvykle 2 % až 4 % oxidu chromitého, vztaženo na hmotnost surové usně. Při postupu podle vynálezu se však potřeba bazického síranu chromitého, přepočteno na oxid chromitý, může snížit až na 0,2 % i na nižší množství, přidá-li se takové množství přípravku podle vynálezu, aby byl obsah hliníku, přepočtený na oxid hlinitý, 0,6 až 2 %, vztaženo na hmotnost surové usně. Takto vyčiněné usně mají podobné nebo lepší vlastnosti než při obvyklém chromočinění. Při způsobu podle vynálezu se dosahuje jemnějšího a kompaktnějšího zrnění, měkkého omaku a jednoduše lesklého vybarvení.

Nejlepších výsledků se dosahuje za použití 0,7 % bazického síranu chromitého, vyjádřeno jako oxid chromitý, vztaženo na hmotnost surové usně.

Při použití produktu podle vynálezu je také výhodné, že odpadní vody, které se musí čistit, jsou "čistší", protože se podstatně sníží koncentrace chromu, částečně nebo zcela nahrazeného hliníkem, který se dá odstranit dokonale, takže jsou v některých případech odpadní vody zcela prosty chromu.

Příprava přípravku podle vynálezu je dále podrobně popsána.

K soli hliníku se přidá za stálého míchání v prostředí kyseliny, například chlorovodíkové a/nebo sírové, komplexotvorné činidlo. Pro tento účel jsou zvláště vhodné organické polykarboxylové kyseliny nebo jejich alkalické soli.

Nejmenší a nejlepší množství komplexotvorného činidla kolísá v závislosti na jeho povaze. Použije-li se například jako komplexotvorné látky ke stabilizování roztoku za hodnoty pH asi 4 kyseliny citrónové, je nutné nejmenší množství 50 dílů monohydrátu kyseliny citrónové na 100 dílů oxidu hlinitého za koncentrace 100%, zatímco nejlepší množství je 70 až 80 dílů 100% kyseliny citrónové na 100 dílů oxidu hlinitého.

Roztok takto připravený se ponechá v klidu, až teplota klesne na 25 až 30 °C. Pak se přidá alkalizující látka, obvykle hydroxid alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, nebo odpovídající uhličitán nebo hydrogenuhlíčitán do hodnoty pH 3,9 až 4,3.

Jakékoliv koncentrace hliníku v roztoku může být vhodná, obvykle je však výhodné, aby byla koncentrace hliníku v roztoku, vyjádřená jako oxid hlinitý, 3 až 11 % hmotnostních.

Produkt se také může používat v pevném stavu, jestliže se z něho vyloučí voda.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které rozsah vynálezu nijak neomezují.

Procenta a díly jsou vždy míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

P ř í k l a d 1

100 kg přípravku se připraví tímto způsobem:

Do 33 kg roztoku, obsahujícího bazický chlorid hlinitý a bazický síran hlinitý o koncentraci hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, 11 % a o hodnotě pH 1,7, se přidá 2,8 kg monohydrátu kyseliny citrónové, rozpuštěného v 11 kg vody.

Po krátkém míchání se přidá 5,0 kg kyseliny sírové o koncentraci 66 Bé za stálého míchání, směs se ochladí na teplotu 25 °C, přidá se 16 kg vody a pak 27 kg vodného roztoku 5,4 kg hydroxidu sodného. Tím se hodnota pH upraví na 4,1 až 4,2.

Přidáním vody se doplní na 100 kg. Činí se 10 usní ze zad hovězího dobytka o hmotnosti surových usní 230 kg.

Po běžném odvápnění, moření a piklování se usně činí v lázni tohoto složení (procenta se vždy vztahují na hmotnost surových usní):

Do 20 % vody, 1,8 % soli (chloridu sodného) se přidá 7,25 % shora popsaného přípravku, obsahujícího 0,26 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý. Useň se zpracovává v lázni v sudu po dobu 4,5 hodiny, pak se ponechá v lázni přes noc v klidu, dále se zpracovává v sudu po dobu 30 minut a přidá se 2,4 % bazického síranu chromitého, obsahujícího 25 % chromu, přepočteno na oxid chromitý, což odpovídá 0,6 % chromu v činici lázni, rovněž přepočteno na oxid chromitý.

Vše se míchá po dobu dalších 50 minut a po přidání 0,5 % kationického likru se lázeň míchá po dobu dalších dvou hodin a pak se přidá 0,9 % hydrogenuhličitanu sodného. Míchá se po dobu 2 a čtvrt hodiny; hodnota pH roztoku je 3,6.

Nyní se přidá 20 %, vztaženo na hmotnost surové usně, shora připraveného přípravku, což odpovídá obsahu 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý. Směs se dále míchá 2 a půl hodiny, přidá se 0,55 % hydrogenuhličitanu sodného, čímž se hodnota pH zvýší na 3,9, a reakční směs se míchá další dvě hodiny a pak se nechá v klidu přes noc. Dále se useň zpracovává o sobě známým způsobem.

Vlastnosti vyčíněné usně jsou velmi podobné jako při obvyklém chromočinění.

P ř í k l a d 2

Přípravek se připraví takto:

Smísí se 322 kg hydroxidu hlinitého o obsahu 57 % oxidu hlinitého, 756 kg 20,6% kyseliny chlorovodíkové a 293 kg 98% kyseliny sírové. K roztoku se přidá 133 kg monohydrátu kyseliny citronové za teploty 90 °C a 510 kg vody.

Pak se v průběhu dvou hodin a za stálého míchání přidá 1 530 kg 30% roztoku uhličitanu sodného, přičemž se dosáhne konečné teploty 50 °C.

Tím se získá 3 350 kg směsi o koncentraci 5,5 % oxidu hlinitého a o hodnotě pH 3,9. Po odstranění vody se získá 1 025 kg pevného produktu o koncentraci 18 % oxidu hlinitého.

Činí se 8 telecích usní o hmotnosti surových usní 130 kg. Po obvyklém odvápnění, moření a piklování se usně činí tímto způsobem (procenta se vztahují opět na hmotnost surových usní):

Do 25 % vody, 2 % soli (chlorid sodný) se přidá 1,5 % shora připraveného suchého přípravku o koncentraci 18 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, což odpovídá 0,27 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činici lázni.

V činici lázni se v sudu zpracovává surová useň po dobu dvou hodin, načež se přidá 2,8 % bazického síranu chromitého (25 % chromu, přepočteno na oxid chromitý), což odpovídá 0,7 % chromu v činici lázni, vyjádřeno jako oxid chromitý.

Zpracovává se v sudu další dvě hodiny, načež se ve třech nebo ve čtyřech dávkách přidá 0,7% hydrogenuhlíčitan sodný do hodnoty pH 3,7 až 3,8. V té chvíli se přidá 4 %, stále vztaženo na hmotnost surové usně, shora připraveného suchého přípravku, což odpovídá 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou a půl hodiny, roztok se alkalizuje přidáním hydrogenuhlíčitanu sodného ve třech nebo ve čtyřech dávkách o koncentraci 0,2 až 0,3% až do hodnoty pH 3,9 až 4.

Pak se usně nechají přes noc v sudu s lopatkami a dále se zpracovávají o sobě známým způsobem.

Vlastnosti vyčíněných usní jsou podobné jako při standardním chromočinění.

P ř í k l a d 3

Přípravek se připraví způsobem popsaným v příkladu 2, avšak místo 133 kg monohydrátu kyseliny citrónové se použije 186 kg dihydrátu citranu sodného a 1 194 kg místo 1 530 kg 30% uhlíčitanu sodného. Po odstranění vody přípravek obsahuje 18 % oxidu hlinitého.

Činí se 25 hovězích usní o hmotnosti surových usní 100 kg. Po obvyklém odvápnění, molení a piklování se usně činí za dále uvedených podmínek (procenta se vztahují na hmotnost surových usní):

Do 25 % vody a 2 % soli (chloridu sodného) se přidá 1,5 % shora připraveného přípravku obsahujícího 18 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, což tedy odpovídá 0,27 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Useň se zpracovává v sudu v této lázni po dobu dvou hodin, načež se přidá 2,8 % bazického síranu chromitého (obsah chromu 25 %, přepočteno na oxid chromitý), což odpovídá obsahu chromu, přepočteno na oxid chromitý, v činicí lázni 0,7 %. Dále se zpracovává v sudu po dobu dvou hodin a ve třech nebo ve čtyřech dávkách se vnese asi 0,7 % hydrogenuhlíčitanu sodného až do hodnoty pH roztoku 3,7 až 3,8.

V této chvíli se přidá, stále vztaženo na hmotnost surové usně, 4 % shora připraveného pevného přípravku, což odpovídá obsahu 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni. Zpracovává se v sudu po dobu dvou a půl hodiny, roztok se alkalizuje hydrogenuhlíčitanem sodným ve třech nebo ve čtyřech dávkách o koncentraci 0,2 až 0,3 %, až do hodnoty pH 3,9 až 4,0. Useň se pak ponechá v sudu s lopatkami přes noc.

Dále se zpracovává o sobě známým způsobem. Vlastnosti vyčíněných usní jsou podobné jako při standardním chromočinění.

P ř í k l a d 4

Přípravek se připraví tímto způsobem:

Smísí se 97 kg 57% oxidu hlinitého, 290 kg roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 31 % a po ukončení reakce se přidá 40 kg monohydrátu kyseliny citrónové; získaný roztok se postupně během jedné hodiny přidává za míchání a při teplotě 50 °C do dalšího roztoku tohoto složení:

40 kg monohydrátu kyseliny citrónové, 540 kg krystalického síranu hlinitého (obsah oxidu hlinitého 17 %) a 650 kg vody.

Reakční směs se míchá po dobu dvou hodin při teplotě 50 °C, čímž se získá 1 657 kg roztoku obsahujícího 8,9 % oxidu hlinitého a o hodnotě pH 3,9. Po odstranění vody se získá 590 kg pevného přípravku s obsahem 25 % oxidu hlinitého.

Činí se 100 kozích usní o hmotnosti surových usní 106 kg. Běžným způsobem se provede odvěpnění, moření a piklování, načež se usně činí tímto způsobem (procenta se vztahují na hmotnost surových usní):

Do 25 % vody a 2 % soli (chloridu sodného) se přidá 1,04 % shora připraveného přípravku (o koncentraci oxidu hlinitého 25 %), což odpovídá obsahu hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, 0,26 %.

Usně se zpracovávají v lázni v sudu po dobu dvou hodin a přidá se 2,8 % bazického síranu chromitého (obsah chromu 25 %, přepočteno na oxid chromitý), což odpovídá obsahu chromu v činicí lázni 0,7 %, přepočteno na oxid chromitý.

Po dvouhodinovém zpracování v sudu se ve třech nebo ve čtyřech dávkách přidá asi 0,7% hydrogenuhlíčitan sodný do hodnoty pH lázně 3,7 až 3,8. V této chvíli se, stále se zřetelem na hmotnost surové usně, přidá 2,8 % shora připraveného suchého přípravku, což odpovídá 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dvě a půl hodiny a pak se alkalizuje přidáním 0,2 až 0,3% hydrogenuhlíčitanu sodného ve třech nebo ve čtyřech dávkách až do hodnoty pH 3,9 až 4. Usně se pak nechají přes noc v sudu s lopatkami a pak se zpracovávají o sobě známými způsoby.

Vlastnosti vyčíněné usně jsou podobné jako při standardním chromočinění.

P ř í k l a d 5

Přípravek se připraví způsobem popsaným v příkladu 3. Po odstranění vody se získá produkt s obsahem oxidu hlinitého 18 %.

Činí se 10 usní ze zad hovězího dobytka o hmotnosti surových usní 150 kg. Po obvyklém odvěpnění, moření a piklování se usně činí dále uvedeným způsobem (procenta se vztahují na hmotnost surových usní):

Do 25 % vody, 2 % soli (chloridu sodného) se přidá 1,5 % shora připraveného produktu o koncentraci hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, 18 %, což odpovídá obsahu hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni 0,26 %.

Usně se činí v sudu po dobu dvou hodin, načež se přidá 0,8 % bazického síranu chromitého (obsah chromu, přepočteno na oxid chromitý, 25 %), což odpovídá obsahu chromu, přepočteno na oxid chromitý, v činicí lázni 0,2 %.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou hodin a pak se přidá ve třech nebo ve čtyřech dávkách asi 0,7% hydrogenuhlíčitan sodný, až do hodnoty pH 3,7 až 3,8. Pak se přidá se zřetelem na hmotnost surové usně 6,8 % shora připraveného suchého přípravku, což odpovídá 1,22 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dalších dvou a půl hodiny, načež se roztok alkalizuje 0,2 až 0,3% hydrogenuhlíčitanem sodným ve třech až čtyřech dávkách až do hodnoty pH 3,9 až 4,0. Pak se usně ponechají přes noc v sudu a dále se zpracovávají o sobě známými způsoby.

Vlastnosti vyčíněné usně jsou velmi dobré.

P ř í k l a d 6

Přípravek se připraví tímto způsobem:

Za míchání a za teploty 90 °C se rozpustí v 44 kg vody 37 kg síranu hlinitého o obsahu 16 % oxidu hlinitého, 19 kg hexahydrátu chloridu hlinitého a 20 kg dihydrátu kyseliny šťavelové. Do takto získaného roztoku se přidá 174 kg 20% roztoku uhličitanu sodného za stálého míchání až do konečné teploty 40 °C.

Získá se 269 kg roztoku o koncentraci oxidu hlinitého 3,71 % a o hodnotě pH 3,92.

Činí se 10 usní z telat o hmotnosti surových usní 150 kg. Po obvyklém odvápnění, molení a piklování se usně činí za dále uvedených podmínek (procenta se vztahují na hmotnost surových usní):

Do 20 % vody, 2 % soli (chlorid sodný) se přidá shora připravený roztok v množství 7 % (za obsahu 3,71 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý), což odpovídá 0,26 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou hodin a pak se přidá 2,8 % zásaditého síranu chromitého (při 25 % chromu, přepočteno na oxid chromitý), což odpovídá 0,7 % chromu, přepočteno na oxid chromitý, v činicí lázni. Zpracovává se v sudu po dobu dvou hodin, pak se přidá ve třech nebo ve čtyřech dávkách 0,7% roztok hydrogenuhličitanu sodného až do hodnoty pH lázně 3,7 až 3,8.

V této chvíli se přidá 19,4 %, opět vztaženo na hmotnost surových usní, shora připraveného roztoku, což odpovídá 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou a půl hodiny, pak se přidá ve dvou nebo ve čtyřech dávkách 0,2 až 0,3% roztok hydrogenuhličitanu sodného až do hodnoty pH 3,9 až 4,0. Usně se pak ponechají v klidu v sudu s lopatkami a dále se zpracovávají o sobě známým způsobem.

Získané vyčíněné usně mají podobné vlastnosti jako při standardním chromočinění.

P ř í k l a d 7

Přípravek se připraví tímto způsobem:

Za míchání při teplotě 90 °C se rozpustí v 44 kg vody 37 kg síranu hlinitého (obsah oxidu hlinitého 16 %), 19 kg hexahydrátu chloridu hlinitého a 20 kg kyseliny vinné. Do takto získaného roztoku se přidá 148 kg 20% roztoku uhličitanu sodného za stálého míchání až do konečné teploty 40 °C. Získá se 235 kg roztoku o obsahu 4,24 % oxidu hlinitého a o hodnotě pH 3,91.

Činí se 25 kravských usní o hmotnosti surových usní 100 kg. Po obvyklém odvápnění, molení a piklování se usně činí za dále uvedených podmínek (procenta se vždy vztahují na hmotnost surových usní):

Do 20 % vody, 2 % soli (chloridu sodného) se přidá 6,13 % shora připraveného přípravku o koncentraci 4,24 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, což odpovídá 0,26 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou hodin a pak se přidá 2,8 % bazického síranu chromitého (při 25 % chromu, přepočteno na oxid chromitý), což odpovídá 0,7 % chromu, přepočteno na oxid chromitý, v činicí lázni.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou hodin a pak se přidá ve třech nebo ve čtyřech dávkách asi 0,7% hydrogenuhlíčitan sodný až do hodnoty pH 3,7 až 3,8. V této chvíli se, stále se zřetelem na hmotnost surové usně, přidá 17 % shora připraveného přípravku, což odpovídá 0,72 % hliníku, přepočteno na oxid hlinitý.

Zpracovává se v sudu po dobu dvou a půl hodiny, načež se lázeň alkalizuje přidáním ve třech nebo ve čtyřech dávkách 0,2 až 0,3% roztoku hydrogenuhlíčitanu sodného až do hodnoty pH 3,8 až 3,9.

Usně se ponechají přes noc v klidu v sudu s lopatkami a pak se zpracovávají o sobě známými způsoby.

Vlastnosti vyčíněných usní jsou podobné jako při standardním způsobu činění.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob chromočinění usní přípravkem obsahujícím hliník, vyznačený tím, že se usně zpracovává chromočiněním kyselou směsí obsahující neutrální nebo bazické chloridy hlinité a/nebo sírany hlinité v množství 0,6 až 2 % hmotnostní hliníku, přepočteno na kysličník hlinitý, a komplexotvorné činidlo sestávající z polykarboxylových organických kyselin nebo jejich alkalických solí, přičemž množství chromu, přepočtené na kysličník chromitý, je alespoň 0,2 % hmotnostní.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že směs obsahuje kyselinu chlorovodíkovou a/nebo kyselinu sírovou.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako komplexotvorného činidla používá kyseliny citrónové.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se konečná hodnota pH směsi upravuje na 3,9 až 4,3.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že obsah hliníku v roztoku, přepočtený na kysličník hlinitý, je 3 až 11 % hmotnostních.