



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.05.78 (P. 206636)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 14.01.1983

Int. Cl.³ C14C 3/06
C01G 37/14

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Andrzej Świętonowski, Czesław Krawiecki,
Stanisław Piniak, Henryk Michalski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania zasadowych soli metali o właściwościach garbujących

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zasadowych soli o właściwościach garbujących.

W garbowaniu mineralnym skór stosowane są zasadowe sole metali z grupy przejściowej układu okresowego, zwłaszcza Cr, Al, Fe, Zr. Najczęściej dotychczas stosowane są sole chromu (III) oraz glinu (III). Roztwory garbujących soli metali nazywane są umowne w garbarstwie brzeczkami garbującymi, przy czym pojęcie to jest szersze i odnosi się również do roztworów garbników roślinnych na przykład roztwór soli chromowych nosi nazwę brzezki chromowej a roztwór garbników roślinnych brzezki roślinnej.

Właściwości soli metali stosowanych w garbowaniu mineralnym skór określa się między innymi pojęciem zasadowości, która określana jest najczęściej w stopniach Schorlemmera (w skrócie °Sch), która wyraża procentowy stosunek metalu związanego z grupami hydroksylowymi do całkowitej ilości metalu zawartego w soli metalu. Sól obojętna wykazuje zasadowość 0°Sch, natomiast zasadowość wytrąconego wodorotlenku metalu wynosi 100%. Kompleksowe związki (Cr (III) stosowane powszechnie w garbowaniu skór posiadają najczęściej zasadowość 33°Sch co odpowiada wzorowi sumarycznemu $(Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$.

Znane i dotychczas stosowane sposoby otrzymywania zasadowych soli garbujących są następujące:

1) dodawanie środków alkalicznych na przykład Na_2CO_3 lub $NaHCO_3$ do roztworu odpowiedniej soli,

2) sole Cr (III) o zasadowości 33°Sch otrzymuje się

2

w wyniku redukcji dwuchromianu sodowego lub potasowego gazowym SO_2 ,

3) sole Cr (III) o podwyższonej zasadowości można otrzymać na drodze redukcji dwuchromianu sodowego lub potasowego w środowisku kwaśnym za pomocą melasy,

4) sole Cr (III) o podwyższonej zasadowości, wolne od soli neutralnych otrzymuje się w wyniku redukcji kwasu chromowego za pomocą substancji organicznych na przykład metanolu,

5) sole Cr (III) o podwyższonej zasadowości można otrzymać przez dodanie do roztworu soli Cr (III) dwuchromianu sodowego lub potasowego i następnie zredukowanie go do Cr (III) za pomocą substancji redukujących, na przykład Na_2SO_3 .

6) sole glinowe o podwyższonej zasadowości otrzymuje się przez suszenie rozpyłowe roztworu chlorku glinowego w określonych warunkach temperaturowych,

7) zasadowe sole chromowe lub glinowe otrzymuje się również z roztworu azotynu sodowego.

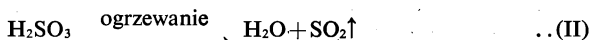
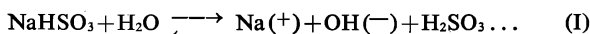
Dotychczasowe sposoby otrzymywania zasadowych soli garbujących, pozwalają co prawda na uzyskanie zamierzonych rezultatów, jednakże każdy z nich posiada określone wady. I tak dozowanie do roztworu soli glinowych lub chromowych roztworu węglanu sodowego powoduje intensywne pienienie się roztworu, a każde przalkalizowanie (na przykład w wyniku zbyt szybkiego dozowania) może doprowadzić w efekcie do wypadania z roztworów nierozpuszczalnych, wysoko-zasadowych soli chromowych lub glinowych. Metoda (2) ogranicza się do otrzymywa-

nia soli Cr (III) o zasadowości 33°Sch. Reakcja redukcji dwuchromianu za pomocą melasy (3) jest reakcją silnie egzotermiczną i wymaga stosowania dużego nadmiaru melasy. Otrzymywany produkt jest niestandardowy z uwagi na maskujące działanie produktów uleńiania cukrów i innych substancji zawartych w melasie.

Podobnie według sposobu (5) powstają produkty o różnym stopniu maskowania siarczynem sodowym. Redukcja kwasu chromowego (4) jest rzadko stosowana z uwagi na wysoki koszt kwasu chromowego. Metoda (7) może być stosowana jedynie w skali laboratoryjnej z uwagi na wydzielanie się tlenków azotu oraz niejednokierunkowy rozkład azotynu, uzależniony od warunków reakcji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do roztworu soli metalu dodaje się sole kwasu siarkowego i/lub sole kwasu pirosiarkowego w ilości od 0,1 do 6 moli na 1 mol tlenku metalu, przy czym reakcję tę prowadzi się w środowisku przy pH w granicach od 0 do 7 w temperaturze od 15 do 300°C pod ciśnieniem od 0,01 do 760 mm Hg. Jako sole metali stosuje się najkorzystniej sole chromowe, glinowe, cyrkonowe, tytanowe lub żelazowe — maskowane lub niemarkowane lub mieszaniny tych soli.

W sposobie według wynalazku w wyniku hydrolizy soli metali w środowisku kwaśnym następuje powstawanie słabego, niezdysocjowanego kwasu siarkowego. Pod wpływem ogrzewania roztworu kwas siarkawy ulega rozkładowi na wodę i gazowy SO₂, który w strumieniu gazu obojętnego (N₂, gazy, CO₂, powietrze) usuwa się ze środowiska reakcji:



Powstające z równomolowej ilości w stosunku do użytego NaHSO₃ jony hydroksylowe powodują zobojętnienie równoważnej ilości protonów, a tym samym dalszą protolizę kompleksów chromowych i w efekcie powstawanie wysoko-zasadowych soli chromowych.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na otrzymaniu soli metali o dowolnej żądanej zasadowości w szerokim zakresie od 0,1 do 100°Sch, łagodnym przebiegu reakcji uzasadniania w wyniku działania w całej masie, łatwości dozowania środka podnoszącego zasadowość (dodawanie NaHSO₃ w jednej porcji w postaci stałej lub roztworu), uproszczonej kontroli. — zasadowości soli — (zasadowość jest uzależniona jedynie od ilości użytego NaHSO₃), możliwości wykorzystania powstającego SO₂ do redukcji dwuchromianu sodowego lub potasowego i otrzymywania soli Cr(III) o zasadowości 33°Sch lub wysycania roztworu ługu sodowego za pomocą SO₂ i zwracania powstającego wodorosiarczyny sodowego do reakcji.

Przykład I. Otrzymywanie garbnika chromowego o zasadowości 50°Sch, nie maskowanego. Brzeczke chromową otrzymaną z dwuchromianu sodowego przez redukcję za pomocą gazowego SO₂ o zawartości 14,5% Cr₂O₃ i zasadowości 33,3°Sch umieszcza się w reaktorze zaopatrzonym w mieszałko, węzownicę umożliwiającą ogrzewanie oraz doprowadzenie gazu obojętnego i odprowadzenie przez chłodnicę zwrotną dla wydzielającego się SO₂. Na każde 100 kg Cr₂O₃ zawartego w brzeczce dodaje się 70 kg NaHSO₃ w jednej porcji i po wymieszaniu podgrzewa się przy przepływie gazu obojętnego (N₂, CO₂, gazy spalinowe, powietrze) do temperatury wrzenia. Otrzymuje się brzeczke chromową w ilości 700 l zawierającą 150 g/l Cr₂O₃ o zasadowości 50°Sch. Roztwór

utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 30 minut. Dwutlenek siarki powstający w czasie ogrzewania jest doprowadzany za pomocą belkotki na dno reaktora z roztworem 60 kg dwuwodnego dwuchromianu sodowego w 170 litrach wody o temperaturze 40—50°C (przy założeniu 10% strat SO₂). Otrzymuje się brzeczke chromową w ilości 170 l o zawartości 180 g/l Cr₂O₃ i zasadowości 33°Sch. Brzeczke suszy się za pomocą suszarni rozpyłowej.

Przykład II. Otrzymywanie garbnika glinowego o zasadowości 20°Sch maskowanego kwasem cytrynowym. 100 kg siarczanu glinowego 18 wodnego rozpuszcza się w 100 l wody o temperaturze 60°C. Roztwór umieszczony jest w reaktorze zaopatrzonym w mieszałko, węzownicę umożliwiającą ogrzewanie oraz doprowadzenie gazu obojętnego (N₂, CO₂, gazy spalinowe, powietrze) i odprowadzenie przez chłodnicę zwrotną dla wydzielającego się SO₂. Do roztworu dodaje się 1,5 kg kwasu cytrynowego rozpuszczonego w wodzie a następnie wysypuje się 21 kg wodorosiarczyny sodowego w jednej porcji. Po wymieszaniu roztwór podgrzewa się przy przepływie gazu obojętnego do temperatury wrzenia i utrzymuje w stanie wrzenia przez 30 minut. Otrzymuje się brzeczke glinową w ilości 150 l o zawartości 100 g/l Al₂O₃ i zasadowości 20°Sch. Dwutlenek siarki odprowadza się za pomocą belkotki na dno reaktora napełnionego roztworem 18 kg Na₂Cr₂O₇ × 2H₂O w 50 l wody o temperaturze 40—45°C (przy założeniu 10% strat SO₂). Otrzymuje się 50 l brzeczki chromowej o zawartości 180 g/l Cr₂O₃ i zasadowości 33°Sch. Brzeczke suszy się za pomocą suszarni rozpyłowej.

Przykład III. Otrzymywanie garbnika chromowo-glinowego o zasadowości 33°Sch przy stosunku molowym Cr₂O₃:Al₂O₃=2:1. Brzeczke chromową otrzymaną z dwuchromianu sodowego przez redukcję za pomocą gazowego SO₂ o zawartości ca 14,5% Cr₂O₃ i zasadowości 33,3°Sch umieszcza się w reaktorze zaopatrzonym w mieszałko, węzownicę grzejną, doprowadzenie gazu obojętnego i odprowadzenie przez chłodnicę zwrotną wydzielającego się SO₂. Na każde 100 kg Cr₂O₃ zawartego w brzeczce dodaje się 219 kg Al₂(SO₄)₃ × 18H₂O w 280 litrach wody o temperaturze 60°C. Do roztworu dodaje się 68,5 kg NaHSO₃ w jednej porcji i po wymieszaniu podgrzewa się przy przepływie gazu obojętnego do temperatury wrzenia. Roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 30 minut. Otrzymuje się 1080 l brzeczki chromowo-glinowej zawierającej 90 g/l Cr₂O₃ o zasadowości 33°Sch oraz 30 g/l Al₂O₃ o zasadowości 33°Sch. SO₂ wydzielające się w czasie ogrzewania odprowadza się za pomocą belkotki na dno reaktora napełnionego roztworem 60 kg Na₂Cr₂O₇ × 2H₂O w 170 litrach wody o temperaturze 40—45°C. Otrzymuje się brzeczke chromową w ilości 170 l o zawartości 180 g/l Cr₂O₃ i zasadowości 33°Sch. Brzeczke suszy się za pomocą suszarni rozpyłowej.

Przykład IV. Otrzymywanie garbnika chromowego o zasadowości 50°Sch, nie maskowanego. Brzeczke chromową otrzymaną z dwuchromianu sodowego przez redukcję za pomocą gazowego SO₂ o zawartości 14,5% Cr₂O₃ i zasadowości 33,3°Sch umieszcza się w reaktorze zaopatrzonym w mieszałko, węzownicę umożliwiającą ogrzewanie oraz doprowadzenie gazu obojętnego i odprowadzenie przez chłodnicę zwrotną dla wydzielającego się SO₂. Na każde 100 kg Cr₂O₃ zawartego w brzeczce dodaje się 64kg Na₂S₂O₅ lub mieszaninę 35 kg NaHSO₃

5

i 32 kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ w jednej porcji i po wymieszaniu podgrzewa się przy przepływie gazu obojętnego (N_2 , CO_2 , gazy spalinowe, powietrze) do temperatury wrzenia. Dalszy sposób postępowania jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zasadowych soli metali o właściwościach garbujących, **znamienny tym**, że do roztworu soli metali dodaje się sole kwasu siarkowego i/lub

6

sole kwasu pirosiarkawego w ilości od 0,1 do 6 moli na 1 mol tlenku metalu, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku przy pH w granicach od 0 do 7 w temperaturze od 15 do 300°C pod ciśnieniem od 0,1 do 760 mm Hg.

5

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sole metali stosuje się sole chromowe, glinowe, cyrkonowe, tytanowe i żelazowe maskowane lub niemaskowane, lub mieszaniny tych soli.