



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.03.1970 (P. 139536)

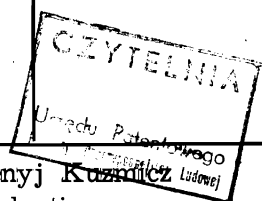
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C01g 25/06

Int. Cl.² C01G 25/06



Twórcy wynalazku: Lew Grigoriewicz Niechamkin, Eugienij Kozłow, Lidia Gieorgiewna Laube, Walentina Kirilowna Kozłowa, Lew Michajłowicz-Zajcew
Uprawniony z patentu: Gosudarstwiennyj Nauczno-Issledowatelskij i Projektnyj Institut Riedkometaliczeskoj Promyszlennosti, Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

**Sposób wytwarzania kwaśnych oksohydrokso-1,75
— siarczanocytrkonianów sodowych, amonowych
lub sodowo-amonowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwaśnych oksohydrokso-1,75-siarczanocytrkonianów sodowych, amonowych lub sodowo-amonowych.

Wymienione związki znajdują zastosowanie w przemyśle skórzanym jako środek garbujący, jak również są wykorzystywane jako surowiec wyjściowy w celu otrzymania różnych związków cytrkonu.

Wytwarzane sposobem według wynalazku nowe kwaśne oksohydrokso-1,75-siarczanocytrkoniany sodowe, amonowe lub sodowo-amonowe mają ogólny wzór:

$(\text{Kat})_4\text{H}_2[\text{Zr}_4\text{O}_{4-m}(\text{OH})_{2m}(\text{SO}_4)_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym Kat oznacza NH_4 , Na lub NH_4 i Na; n jest 0 lub 8, a m jest liczbą całkowitą w granicach 0—4.

Te nowe związki są drobnokrystalicznymi proszkami koloru białego lub białego o słabo żółtawym odcieniu, dobrze się rozpuszczające w wodzie i kwasach. Temperatura rozkładu kwaśnego oksohydrokso-1,75-siarczanocytrkonianu sodowego leży powyżej 350°C. Temperatura rozkładu kwaśnego oksohydrokso-1,75-siarczanocytrkonianu amonowego leży powyżej 200°C. Temperatura rozkładu kwaśnego oksohydrokso-1,75-siarczanocytrkonianu sodowo-amonowego leży powyżej 200°C.

Związki te, zastosowane jako garbniki w porównaniu ze znanymi środkami garbującymi mają szereg dodatnich właściwości. Znane są takie garbniki jak blankorol BZ (ośmiowodny chlorek cytrkonu); blankorol ZB (siarczan cytrkonowy i sodowy,

2

zawierający 26% wagowych ZrO_2 i 22% wagowych Na_2SO_4); cyrkotan S (cyrkonokrzymian sodowy); cyrkotan T-23 (siarczan cytrkonowy i sodowy z domieszką żelu krzemionkowego, zawierający 23—25% wagowych ZrO_2 , 33—34% wagowych Na_2SO_4 , 10—12% wagowych SiO_2) i inne.

Wymienione środki garbujące mają szereg wad, na przykład blankorol BZ daje silnie kwaśne roztwory, wymagające dodatkowego zobojętniania przed użyciem; blankorol ZB ma niedostatecznie wysoką zawartość cytrkonu, co obniża jego jakość; cyrkotan S jest nierozpuszczalny w wodzie i dla przygotowania roztworu potrzebna jest dodatkowa jego obróbka kwasem siarkowym; cyrkotan T-23 ma niedostatecznie wysoką zawartość cytrkonu i zawiera nierozpuszczalne w wodzie domieszki żelu krzemionkowego.

W porównaniu ze znanymi garbnikami wytwarzane sposobem według wynalazku nowe związki dobrze rozpuszczają się w wodzie, nie zawierają nierozpuszczalnych w wodzie domieszek i mają wysoką zawartość cytrkonu (27—38% wagowych w zależności od zawartości wilgoci). Polepsza to ich jakość i podnosi ich właściwości garbujące. Zasadowość ich wynosi 39—41% według Szorlommera.

Według wynalazku nowe związki otrzymuje się przez odparowanie roztworu zawierającego cytrkon, kwas siarkowy, siarczan sodowy lub amonowy, lub mieszaninę siarczanu sodowego i amonowego w następujących stosunkach molowych składników wyjś-

ciowych: 1,2—3,0 kwasu siarkowego, 0,3—1,4 siarczanu sodowego lub amonowego, lub ich mieszaniny na 1 mol cyrkonu aż do krystalizacji produktu końcowego. Otrzymaną mieszaninę przesącza się, osad przemywa i wydziela produkt końcowy.

W celu zwiększenia wydajności i polepszenia jakości kwaśnego oksyhydrokso-1,75-siarczanocyrykonianu amonowego lub sodowo-amonowego, odparowywanie roztworu składników wyjściowych przeprowadza się w warunkach utrzymujących następujące stosunki molowe składników: 1,4—2,8 kwasu siarkowego, 0,5—0,6 siarczanu amonowego lub mieszaniny siarczanu amonowego i sodowego na 1 mol cyrkonu.

W celu zwiększenia wydajności i polepszenia jakości kwaśnego oksyhydrokso-1,75-siarczanocyrykonianu sodowego, odparowywanie roztworu składników wyjściowych przeprowadza się w warunkach utrzymujących następujące stosunki molowe składników: 1,6—2,8 kwasu siarkowego, 0,5—0,6 siarczanu sodowego na 1 mol cyrkonu, z dodaniem kwasu solnego od 60 do 120 g/l.

Proces można prowadzić w sposób ciągły lub okresowy.

Składniki wyjściowe — kwas siarkowy, roztwory dowolnych związków cyrkonu, siarczany — sodowy i amonowy lub mieszaninę siarczanów sodowego i amonowego — miesza się i odparowuje, utrzymując następujące stosunki molowe składników: 1,2—3,0 kwasu siarkowego, 0,3—1,4 siarczanu sodowego lub amonowego lub ich mieszaniny na 1 mol cyrkonu. Proces odparowywania prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny aż do krystalizacji produktu końcowego.

Po zakończeniu procesu odparowywania otrzymaną mieszaninę przesącza się. Z przesączem usuwa się takie domieszki, jak Fe, Al, Ti i przesącz wykorzystuje się do przygotowania roztworu wyjściowego. Osad przemywa się roztworem wyjściowym lub nasyconym roztworem siarczanu sodowego lub amonowego, lub ich mieszaniny o składzie zbliżonym do składu produktu końcowego, zawierającym nie mniej niż 120 g/l ZrO_2 i otrzymuje się produkt końcowy.

Dla wygody przechowywania i transportowania produkt końcowy suszy się w temperaturze 100—200°C.

Wydajność przy jednorazowym procesie okresowym wynosi 50—60% wagowych, przy procesie ciągłym — 92—96% wagowych.

Sposób według wynalazku pozwala wykorzystać jako roztwory wyjściowe dowolne roztwory cyrkonu w kwasie solnym lub siarkowym, z różną zawartością domieszek (Al, Fe, Ti), co nie wpływa na jakość produktu końcowego. Technologia sposobu jest prosta w wykonaniu i nie wymaga specjalnej aparatury.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady otrzymywania kwaśnych oksyhydrokso-1,75-siarczanocyrykonianów sodowych, amonowych lub sodowo-amonowych.

Przykład I. Przygotowuje się 2 m³ roztworu wyjściowego, zawierającego 196 g/l dwutlenku cyrkonu, 305 g/l kwasu siarkowego, 130 g/l siarczanu sodowego i 60 g/l kwasu solnego. Roztwór wlewa się

do naczynia reakcyjnego i odparowuje w temperaturze wrzenia aż do zapoczątkowania krystalizacji produktu końcowego.

Po wyparowaniu 0,5 m³ wody do reaktora dodaje się 0,5 m³ roztworu, zawierającego 213 g/l dwutlenku cyrkonu, 210 g/l kwasu siarkowego, 140 g/l siarczanu sodowego i 30 g/l kwasu solnego.

Dalsze odparowywanie prowadzi się do ogólnej objętości roztworu 1,3 m³, po czym produkt wykryształizowany odsącza się. W czasie procesu odparowywania utrzymuje się następujące stosunki molowe składników: 1,98—2,74 kwasu siarkowego, 0,57—0,5 siarczanu sodowego na 1 mol cyrkonu, a stężenie kwasu solnego w granicach 60—100 g/l. Przesącz w ilości 0,95 m³ zawierający 184 g/l dwutlenku cyrkonu, 390 g/l kwasu siarkowego, 118 g/l siarczanu sodowego i 95 g/l kwasu solnego wykorzystuje się do przygotowania roztworu wyjściowego. Osad na filtrze przemywa się roztworem zawierającym 213 g/l dwutlenku cyrkonu, 210 g/l kwasu siarkowego, 140 g/l siarczanu sodowego. Otrzymuje się 1,04 t kwaśnego oksyhydrokso-1,75-siarczanocyrykonianu sodowego o następującym składzie:

ZrO_2 — 30,0% wagowych; Na_2SO_4 — 19,2% wagowych; zasadowość — 40,5% według Szorlommera.

Wilgotność 15% wagowych

Skład w %: Zr — 26,6; SO_4 — 48,9; Na — 6,7
 $Na_4H_2[Zr_4O_2(OH)_4(SO_4)_7] \cdot 8H_2O$

Skład w %, w przeliczeniu na substancję suchą:
 Zr — 26,8; 26,5; 26,7; SO_4 — 48,4; 48,6; 49,0; Na — 6,9; 7,0; 6,0.

Przykład II. Przygotowuje się 2,3 m³ roztworu wyjściowego, zawierającego 160 g/l dwutlenku cyrkonu, 220 g/l kwasu siarkowego. Do otrzymanego roztworu dodaje się 150 kg siarczanu sodowego i 140 kg siarczanu amonowego. Otrzymany roztwór wlewa się do naczynia reakcyjnego i odparowuje w temperaturze wrzenia do objętości 1 m³. W czasie procesu odparowywania utrzymuje się następujące stosunki molowe składników: 1,5—2,9 kwasu siarkowego, 0,8—1,1 siarczanu sodowego i amonowego na 1 mol cyrkonu. Następnie wykryształizowany produkt odsącza się, przesącz w ilości 0,9 m³ wykorzystuje się do przygotowania roztworu wyjściowego, a osad na filtrze przemywa się roztworem siarczanu sodowego i amonowego o stężeniu 150 g/l każdego.

Otrzymuje się 625 kg kwaśnego oksyhydrokso-1,75-siarczanocyrykonianu sodowo-amonowego o następującym składzie:

ZrO_2 — 29,0% wagowych, $(NH_4)_2SO_4$ i Na_2SO_4 — 16,7% wagowych,

zasadowość 39% według Szorlommera. Wilgotność 17% wagowych

Skład w %: Zr — 27,2; SO_4 — 49,4; Na — 3,35; N — 2,12; $Na_2(NH_4)_2H_2[Zr_4O_2(OH)_4(SO_4)_7] \cdot 8H_2O$.

Skład w % w przeliczeniu na substancję suchą:
 Zr — 27,0; 27,8; SO_4 — 49,5; 49,7; Na — 3,20; 3,15; N — 2,21; 2,28.

Przykład III. Proces prowadzi się metodą ciągłą. W naczyniu reakcyjnym umieszcza się 0,5 m³ roztworu, zawierającego 140 g/l dwutlenku cyrkonu, 226 g/l kwasu siarkowego, 205 g/l siarczanu amonowego. Reaktor zasila się z szybkością 150 l/godz. roztworem zawierającym 190 g/l dwu-

tlenku cyrkonu, 195 g/l kwasu siarkowego i 95 g/l siarczanu amonowego. Roztwór odparowuje się w temperaturze wrzenia. W miarę krystalizacji otrzymaną pulę poddaje się filtracji z szybkością 100 l/g, a przesącz zwraca się do reaktora.

Odsączony osad przemycia się roztworem, zawierającym 190 g/l dwutlenku cyrkonu, 195 g/l kwasu siarkowego, 95 g/l siarczanu amonowego i otrzymuje się kwaśny oksyhydrokso-1,75-siarczanocytrkonian amonowy. W ciągu 30 godzin otrzymuje się 2,7 t (91% wagowych w przeliczeniu na cyrkon) produktu o następującym składzie: ZrO_2 — 31,2% wagowych, $(NH_4)_2SO_4$ — 15,8% wagowych, zasadowość 39,5% według Szorlommiera. Wilgotność 12% wagowych.

Skład w % wagowych: Zr — 27,6; SO_4 — 50,0; N — 4,25; $(NH_4)_4H_2 [Zr_4O_2(OH)_4(SO_4)_7] \cdot SH_2O$.

Skład w % w przeliczeniu na substancję suchą: Zr — 27,4; 27,7; 27,5; SO_4 — 49,7; 49,8; 50,2; N — 4,3; 4,23; 4,27.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwaśnych oksyhydrokso-1,75-siarczanocytrkonianów sodowych, amonowych lub sodowo-amonowych o wzorze



w którym Kat oznacza NH_4 , Na lub NH_4 i Na, n jest 0 lub 8, m jest liczbą całkowitą w granicach 0—4, **znamienny tym**, że odparowuje się roztwór zawierający cyrkon, kwas siarkowy, siarczan sodowy lub amonowy lub mieszaninę siarczanów sodowego i amonowego, utrzymując następujące stosunki molowe składników wyjściowych: 1,2—3,0 kwasu siarkowego, 0,3—1,4 siarczanu sodowego lub amonowego lub ich mieszaniny na 1 mol cyrkonu aż do krystalizacji produktu końcowego, otrzymaną mieszaninę przesącza się, osad przemycia i wydzieła produkt końcowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związku, w którym Kat oznacza NH_4 lub NH_4 i Na roztwór składników wyjściowych odparowuje się w warunkach utrzymujących następujące stosunki molowe składników: 1,4—2,8 kwasu siarkowego, 0,5—0,6 siarczanu amonowego lub mieszaniny siarczanów amonowego i sodowego na 1 mol cyrkonu.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związku, w którym Kat oznacza Na, roztwór składników wyjściowych odparowuje się w warunkach utrzymujących następujące stosunki molowe: 1,6—2,8 kwasu siarkowego, 0,5—0,6 siarczanu sodowego na 1 mol cyrkonu z dodaniem kwasu solnego od 60 do 120 g/l.