



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 2074/81

(51) Int.Cl.⁴ C 14 C 3/04

(22) Indleveringsdag: 11 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 12 nov 1982

(44) Fremlagt: 20 nov 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *TSENTRALNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT KOZHEVENNO-OBUVNOI PROMYSHLENNOSTI; Pyatnitskaya ulitsa 74; Moskva, SU, *INSTITUT KHIMII I TEKHOLOGII REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRYA KOLSKOGO FILIALA AKADEMII NAUK SSSR; Apatity Murmanskoi oblasti, SU

(72) Opfinder: David Lazarevich *Motov; SU, Ljudmila Petrovna *Tjurkina; SU, Lidia Georgievna *Gerasimova; SU, Alexandr Ivanovich *Metelkin; SU, Isaak Grigorievich *Shifrin; SU, Nina Ivanovna *Kolesnikova; SU, Galina Grigorievna *Yakusheva; SU, Maria Moiseevna *Godneva; SU, Artur Grigorievich *Babkin; SU, Iridy Iosifovich *Mikaelian; SU, Valentin Ivanovich *Belokoskov; SU, Vladimir Pavlovich *Plotnikov; SU

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et titangarvemiddel og anvendelse deraf til garvning af huder

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

niumsulfat for efter-udfældning af saltet, der fraskilles og recirkuleres til udgangsopløsningen. Det således fremstillede salt benyttes til garvning af huder, der er forbehandlet med en garvningspromotor: natriumsalt af disulfodinafthylmethan eller phthalsyreanhydrid, aluminiumalun eller en blanding af aluminiumalun og urotropin, ammoniumtitanylsulfat eller phenololigomere dispergeret i lignosulfonsyrer.

Garvning af afkalkede eller afkalkede og picklede eller af afkalkede, picklede og chromgarvede huder udføres under anvendelse af titangarvemidlet i nærværelse af mælkesyre, aluminiumalun eller kondensationsprodukter af syntetiske fedtsyrer og triethanolamin.

Opfindelsen er værdifuld indenfor læderindustrien.

2074-81

Fremgangsmåde til fremstilling af et titangarvemiddel ud fra titan-jern-sulfatopløsninger, ved hvilken der i nævnte opløsning indføres et oxidationsmiddel bestående af en svovlsyreopløsning af et peroxytitan-kompleks efterfulgt af tilsætning af ammoniumsulfat og svovlsyre for udfældning af et dobbeltsalt af titanyl- og ammoniumsulfat i monohydratformen $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Udfældningen af dette salt udføres fortrinsvis før dannelse deraf i en mængde på 75 til 85% baseret på TiO_2 . Det resulterende salt fraskilles og vaskes; filtratet og vaskevandet forenes og behandles med ammo-

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et titangarvemiddel ud fra titan-jern-sulfatopløsninger, ved hvilken man indfører et oxidationsmiddel i udgangsopløsningen efterfulgt af tilsætning af ammoniumsulfat og svovlsyre til udfældning af ammoniumtitanylbisulfatmonohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og stabilisering deraf ved vask med en opløsning af ammoniumsulfat, og anvendelse deraf til garvning af huder.

Inden for læderfremstillingen anvendes, foruden vegetabiliske garvemidler, i vid udstrækning forskellige mineralske garvemidler, såsom chrom-, zirkon- og aluminiumforbindelser. Det er også kendt, at titanforbindelser ligeledes har garvende egenskaber. Sådanne titanforbindelser er titansalte, nemlig: sulfater, f.eks. titanylsulfat, chlorider, oxalater, gluconater, tartrater og lactater.

En kendt fremgangsmåde til fremstilling af titanylsulfat består i at behandle det som udgangsmateriale anvendte titanholdige materiale med svovlsyre, hvorved titanet bringes til at gå over i svovlsyreopløsningen, hvorfra titanylsulfatet udvindes ved neutralisation af opløsningen med kalk, frafiltrering af calciumsulfat og inddampning af filtratet (jfr. tysk patent nr. 517.446, 1938).

Denne kendte fremgangsmåde er imidlertid kompliceret. Det er vanskeligt at opnå produktet i den for anvendelsen som garvemiddel egnede form og, desuden, har det således opnåede garvemiddel ikke særligt gode garvningsegenskaber.

Der kendes endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af et titangarvemiddel ud fra titan-jernopløsninger. Denne fremgangsmåde omfatter indføring af et oxidationsmiddel i den som udgangsmateriale benyttede titan-jern-sulfatopløsning efterfulgt af tilsætning af ammoniumsulfat og svovlsyre til udfældning af et dobbeltsalt af titanyl- og ammoniumsulfat i monohydratformen

(NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O, hvilket salt derpå stabiliseres ved vask med en opløsning af ammoniumsulfat (jfr. USSR opfindercertifikat nr. 668878, 1979). Det ved denne fremgangsmåde fremstillede garvemiddel indeholder imidlertid
5 stadig en uønsket mængde urenheder.

Der kendes også en fremgangsmåde til benyttelse af dette titanylammoniumbisulfatsalt til garvning af afkalkede og picklede huder, afkalkede, picklede og chromgarvede huder (jfr. US patent nr. 3.938.951, 1976). Det
10 resulterende læder har imidlertid ikke de krævede kvalitetsegenskaber.

Formålet med foreliggende opfindelse er at forbedre kvaliteten af et titangarvemiddel der fremstilles ved en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art, så der
15 ved dets anvendelse i garvningsprocessen fås læder, der har bedre kvalitetsparametre.

Dette formål opnås ved, at der ifølge opfindelsen ved en fremgangsmåde til fremstilling af et titangarvemiddel ud fra titan-jern-sulfatopløsninger, hvilken
20 fremgangsmåde omfatter indføring af et oxidationsmiddel efterfulgt af tilsætning af ammoniumsulfat og svovlsyre til udfældning af et dobbeltsulfat af titanyl og ammonium i monohydratformen (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O og efterfølgende stabilisering af dette salt ved vask med en opløsning
25 af ammoniumsulfat, som oxidationsmiddel benyttes en sulfatopløsning af et peroxy-titankompleks, der sættes til opløsningen i en mængde, der sikrer et restindhold fra 0,01 til 2 g/liter beregnet som titandioxid.

Anvendelsen af peroxy-titankompleksopløsningen
30 muliggør en mild oxidation og gør det således muligt at undgå overoxidation af udgangsopløsningen og underoxidation af ferro-jernet deri. Peroxy-titankompleksopløsningen sikrer derfor en effektiv proces til oxidation af
35 jern under milde betingelser og forbedrer således kvalitetsegenskaberne af det resulterende garvemiddel. Peroxy-titankompleksopløsningen skal tilsættes i en mængde, der sikrer restindholdet fra 0,01 til 2 g/liter beregnet som titandioxid. I dette tilfælde overføres alt ferro-

jern i opløsningen til ferri-jern. Det er uønsket at forøge restindholdet af peroxy-titankomplekset i opløsningen til over 2 g/liter baseret på titandioxid, da dette bevirker et lavere udbytte af titan i slutproduktet, medens sænkning af indholdet under 0,01 g/liter baseret på titandioxid er teknologisk uhensigtsmæssigt. Endvidere forbedrer anvendelsen af opløsningen af peroxy-titankompleks arbejdsbetingelserne, da dette produkt hverken er skadeligt eller giftigt.

Ved en foretrukken udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres der en udfældning af saltet $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, til dannelse deraf i en mængde fra 75 til 85% baseret på titandioxid, hvorefter det udfældede salt fraskilles og vaskes, og det resulterende filtrat og vaskevandet forenes og behandles med ammoniumsulfat for efterudfældning af saltet, der fraskilles og recirkuleres til udgangsopløsningen.

Denne udfældningsmåde bidrager til en yderligere rensning af saltet fra de urenheder, der måtte være til stede i opløsningen.

Fordelen ved foreliggende fremgangsmåde er således, at den muliggør udfældning af et garvemiddel med et minimalt indhold af jern (0,05% Fe_2O_3 og derunder) og andre urenheder. Fremgangsmåden gør det muligt at benytte en svovlsur titan-jernopløsning med et højere indhold af jern, nemlig over 10 g/liter FeO , under opnåelse af et garvemiddel af høj kvalitet. Disse fordele gør denne fremgangsmåde kommercielt mere lovende sammenlignet med de kendte fremgangsmåder, hvorhos anvendelsen af det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede garvemiddel gør det muligt at forbedre kvaliteten af det garvede læder.

Titangarvemidlet ifølge foreliggende opfindelse fremstilles på følgende måde:

Et titan-jernkoncentrat underkastes behandling med svovlsyre. Behandlingsbetingelserne, nemlig: temperatur, varighed og syrekoncentration, afhænger af sammensætningen af det anvendte koncentrat. Den kage,

der resulterer af behandlingen, udludes med vand under anvendelse af returvæsker. Titan går over i opløsningen, idet det befries for uopløselige urenheder, der bliver tilbage i remanensen. Bundfaldet frafiltreres og vaskes med vand, der derpå benyttes til udludning som retur-
væske.

I titan-jern-sulfatopløsningen, der fås fra kageudludningen, indføres et oxidationsmiddel. Som sådant oxidationsmiddel benyttes en sulfatopløsning af et peroxy-titankomplex.

Peroxy-titankomplexet opnås ved oxidation af en del af udgangsopløsningen, opnået efter udludningen af kagen. Oxidationen kan udføres ved hjælp af et vilkårligt kendt oxidationsmiddel, såsom ozon, hydrogenperoxid, ammoniumpersulfat eller ved elektrolyse og lignende. Sulfatopløsningen af peroxy-titankomplexet tilsættes i et overskud på 0,01 til 2 g/liter baseret på TiO_2 i forhold til den støkiometriske mængde, der er nødvendig for at omdanne ferro-jern til ferri-jern.

Efter indføring af peroxy-titankomplexet i udgangsopløsningen sættes der til denne ammoniumsulfat og svovlsyre indtil et totalt indhold af frit ammoniumsulfat og svovlsyre fra 450 til 600 g/liter. Fra den således fremstillede opløsning udfældes et dobbeltsulfat af titanyl og ammonium i monohydratform, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Udfældningsvarigheden under diskontinuerlige procesbetingelser andrager fra 5-20 timer. Temperaturen for udfældning af saltet ligger inden for området $12-30^\circ\text{C}$. Ved en temperatur over 30°C kan der udfældes et vandfrit dobbeltsulfat af titanyl og ammonium, der er uegnet til at anvendes som garvemiddel. Restindholdet af titan i opløsningen efter udfældning af saltet er 3 til 10 g/liter TiO_2 . Udvindingsgraden af titan fra udgangsmaterialet til saltet andrager fra 55 til 90% afhængigt af det anvendte koncentrat.

Det resulterende salt frafiltreres og vaskes med en opløsning indeholdende 300 til 450 g/liter

svovlsyre og 180-300 g/liter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hvilken opløsning benyttes i en mængde fra 0,4 til 0,7 m³ pr. ton salt. På denne måde renses saltet for urenheder. Det filtrerede og vaskede salt behandles med en opløsning indeholdende ammoniumsulfat i en mængde fra 300 til 400 g/liter, idet opløsningen forbruges i en mængde fra 0,4 til 0,7 m³ pr. ton af saltet for stabilisering af dets monohydratform. Titansaltet udgør et hvidt pulver. Under mikroskop har det form af isotrope krystal-tetraedroner. Saltsammensætningen er som følger i vægt%: TiO_2 - 19-21; SO_3 - 44-48; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ - 15-17; Fe_2O_3 - højst 0,05; uopløselig rest på højst 0,3; rest fugtighed.

Ved fremstilling af et titangarvemiddel ud fra titan-jern-sulfatopløsninger indeholdende over 15 g/liter FeO kan benyttes en anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken der efter indføringen af en sulfatopløsning af et peroxy-titan-komplex i udgangsopløsningen udføres fældning af titansaltet ved hjælp af ammoniumsulfat og svovlsyre, indtil saltet er dannet i en mængde fra 75 til 85%, beregnet for titandioxid. Det totale indhold af frit ammoniumsulfat og svovlsyre ligger indenfor området 300 til 400 g/liter. Det udfældede salt fraskilles og vaskes med en opløsning indeholdende 350 til 450 g/liter ammoniumsulfat. Det forurenende jernindhold i titansaltet andrager fra 0,03 til 0,05%. Det resulterende filtrat og vaskevandet forenes og behandles, for efterudfældning af saltet, med ammoniumsulfat indtil et totalt indhold af ammoniumsulfat og svovlsyre fra 450 til 600 g/liter. Saltet fraskilles og recirkuleres til udgangsopløsningen, da indholdet af jern deri er 2 til 3%. Graden af titanudfældning i dette tilfælde er 13 til 22% af udgangsindholdet deraf. Udbyttet af titan saltet, når der anvendes et recirkuleret produkt, er efter tre recirkuleringer 95 til 98%.

Det ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde fremstillede titangarvemiddel kan benyttes til garvning af huder.

Eksempel 1

Fremstilling af et titangarvemiddel.

Der benyttes 1000 liter af en titan-jern-sulfat-opløsning med sammensætningen i g/liter: TiO_2 - 100, H_2SO_4 - 300, FeO - 15. Opløsningen var opnået ved udludning af kagen. Til denne opløsning sættes en svovlsyreopløsning indeholdende 100 g/liter af et peroxytitankomplex baseret på TiO_2 til et restindhold deraf på 0,01 g/liter TiO_2 , hvorefter der foretages udfældning af et salt ved indføring af ammoniumsulfat og svovlsyre i opløsningen til et totalt indhold af fri svovlsyre og frit ammoniumsulfat på 500 g/liter. Der udfældes et dobbeltsulfat af titanyl og ammonium i monohydratformen $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fra opløsningerne. Udfældningsgraden for saltet er 97% beregnet for TiO_2 .

Bundfaldet frafiltreres og vaskes med en opløsning indeholdende 300 g/liter H_2SO_4 og 200 g/liter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, idet opløsningen benyttes i en mængde på $0,3 \text{ m}^3$. Derpå behandles bundfaldet med en opløsning indeholdende ammoniumsulfat i en mængde på 400 g/liter. Der benyttes $0,25 \text{ m}^3$ af opløsningen. Udbyttet af slutproduktet er 480 kg. Det indeholder i vægt%: TiO_2 - 20; SO_3 - 46; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ - 16; Fe_2O_3 - 0,045; uopløselig remanens - 0,25; rest fugtighed.

Eksempel 2

Der benyttes 1000 liter af en titan-jern-svovlsyreopløsning. Den har følgende sammensætning i g/liter: TiO_2 - 120, H_2SO_4 - 400, FeO - 20. Til denne opløsning sættes en svovlsyreopløsning indeholdende 100 g/liter peroxytitankomplex baseret på titandioxid indtil et restindhold deraf i opløsningen på 2 g/liter som beregnet for TiO_2 . Saltudfældningen udføres ved at indføre ammoniumsulfat, indtil saltet er dannet i en mængde på 80% i forhold til titandioxid. Totalindholdet af frit ammoniumsulfat og fri svovlsyre er 400 g/liter. Det udfældede salt frasepareres og vaskes med en opløsning indeholdende 400 g/liter ammoniumsulfat i en

mængde på $0,5 \text{ m}^3$. Det resulterende salt opnås i en mængde på 480 kg. Det indeholder i vægt%: TiO_2 - 20; SO_3 - 47; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ - 17; Fe_2O_3 - 0,04; uopløselig reamens - 0,3, rest fugtighed.

5 Det efter fraskillelsen af titansalt opnåede filtrat og vaskevæskan forenes (rumfanget er 1170 liter), og der tilsættes ammoniumsulfat til et totalindhold af frit ammoniumsulfat og svovlsyre på 600 g/liter til sikring af efterudfældning af saltet. Udfældningsgraden
10 for titan er 15% af begyndelsesindholdet deraf. Saltet fraskilles ved filtrering, hvorved opnås 100 kg af det endelige salt, der i vægt% indeholder: TiO_2 - 18, Fe_2O_3 - 2,5. Det således fremstillede salt recirkuleres til den som udgangsmateriale benyttede titan-jern-
15 sulfatopløsning. Udbyttet af titansalt er i tilfælde af benyttelse af returproduktet efter tre recirkuleringer 97%.

20

25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et titan-
garvemiddel ud fra titan-jern-sulfatopløsninger, ved
5 hvilken man indfører et oxidationsmiddel i udgangs-
opløsningen efterfulgt af tilsætning af ammoniumsulfat
og svovlsyre til udfældning af ammoniumtitanylbisul-
fatmonohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ og stabilisering
deraf ved vask med en opløsning af ammoniumsulfat,
10 k e n d e t e g n e t ved, at der som oxidationsmid-
del i udgangssulfatopløsningen indføres en sulfatop-
løsning af et peroxytitankompleks indtil et restind-
hold deraf fra 0,01 til 2 g/liter baseret på titan-
dioxid.
- 15 2. Fremgangsmåde til fremstilling af et titan-
garvemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at udfældningen af saltet $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ udføres
til dannelse deraf i en mængde fra 75 til 85% baseret
på titandioxid, hvorefter det udfældede salt fraskilles
20 og vaskes, og det resulterende filtrat og vaskevand
forenes og behandles med ammoniumsulfat for efter-ud-
fældning af saltet, der fraskilles og recirkuleres
til udgangsopløsningen.
- 25 3. Anvendelse af garvemiddel ifølge krav 1 eller
2 til garvning af huder.