



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012154680/13, 17.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.12.2012

(45) Опубликовано: 20.03.2014 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1227678 A1, 30.04.1986. RU 2078140 C1,
27.04.1997. WO 2006092435 A1, 08.09.2006.

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а, ИХТРЭМС КНЦ РАН,
патентный отдел, В.П.Ковалевскому

(72) Автор(ы):

Герасимова Лидия Георгиевна (RU),
Николаев Анатолий Иванович (RU),
Кузьмич Юрий Васильевич (RU),
Маслова Марина Валентиновна (RU),
Щукина Екатерина Сергеевна (RU),
Баяндин Максим Валерьевич (RU),
Кленовский Дмитрий Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и
технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской
академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ДУБИТЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии получения титансодержащих продуктов, используемых в качестве минеральных дубителей при выработке кож и меха. Производят смешение сульфатной титанилсодержащей и алюмосодержащей солей и сульфата аммония. В качестве сульфатной титанилсодержащей соли используют кристаллический сульфат титанила, а в качестве сульфатной алюмосодержащей соли берут алюмоаммонийные квасцы или сульфат алюминия. Компоненты смешивают в массовом соотношении в пересчете на TiO_2 : $Al_2O_3:(NH_4)_2SO_4=1:0,02-0,1:1,7-2,5$ и осуществляют их взаимодействие в режиме

твердофазной механоактивации при подводе энергии 2-5 кВт-ч/кг смеси в течение 15-50 минут с образованием дубителя. Перед взаимодействием компонентов в смесь можно добавлять воду в количестве, не превышающем 3,5 мас.% по отношению к массе смеси. Предлагаемый способ характеризуется в среднем в 5,5 раза меньшей продолжительностью и позволяет сократить расход сульфата аммония в 1,75-2,25 раза при исключении использования серной кислоты. Получаемый композиционный дубитель с содержанием активного титанового компонента 17,6-22,7 мас.% в пересчете на TiO_2 имеет основность 40-43,6%. Способ по изобретению является технологичным и экологичным. 2 з.п. ф-лы, 8 пр.

RU 2 509 810 C1

RU 2 509 810 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012154680/13, 17.12.2012**(24) Effective date for property rights:
17.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **17.12.2012**(45) Date of publication: **20.03.2014 Bull. 8**

Mail address:

**184209, Murmanskaja obl., g. Apatity,
Akademgorodok, 26a, IKhTREhMS KNTs RAN,
patentnyj otdel, V.P.Kovalevskomu**

(72) Inventor(s):

**Gerasimova Lidija Georgievna (RU),
Nikolaev Anatolij Ivanovich (RU),
Kuz'mich Jurij Vasil'evich (RU),
Maslova Marina Valentinovna (RU),
Shchukina Ekaterina Sergeevna (RU),
Bajandin Maksim Valer'evich (RU),
Klenovskij Dmitrij Valer'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tekhnologii
redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja im.
I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra
Rossijskoj akademii nauk (IKhTREhMS KNTs
RAN) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING MINERAL TANNING AGENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: sulphate titanyl-containing and aluminium-containing salts and ammonium sulphate are mixed. The sulphate titanyl-containing salt used is crystalline titanyl sulphate and the sulphate aluminium-containing salt used is aluminium-ammonium alum or aluminium sulphate. The components are mixed in weight ratio of TiO_2 : Al_2O_3 : $(NH_4)_2SO_4$ =1:0.02-0.1:1.7-2.5 and then reacted in solid-phase mechanical activation mode while supplying energy at a rate of 2-5 kW-h/kg of the mixture for 15-50 minutes to form a tanning

agent. Before reacting the components, water can be added to the mixture in an amount of not more than 3.5 wt % with respect to the weight of the mixture. The disclosed method is characterised by a 5.5 times shorter duration on average and enables to reduce consumption of ammonium sulphate 1.75-2.25 times while avoiding use of sulphuric acid. The obtained composite tanning agent with content of the active titanium component of 17.6-22.7 wt % with respect to TiO_2 has basicity of 40-43.6%.

EFFECT: method is technologically effective and environmentally friendly.

3 cl, 8 ex

Изобретение относится к химической технологии получения титансодержащих продуктов, используемых в качестве минеральных дубителей при выработке кож и меха.

5 При получении минеральных дубителей композиционного состава широкое распространение получил жидкофазный метод, основанный на совместном осаждении компонентов из раствора. Реализация такого метода требует значительного расхода
10 реагентов, достаточно высокой продолжительности процесса и сопровождается образованием экологически вредных стоков. С учетом этого значительный интерес представляет твердофазный метод, заключающийся в механическом смешении
компонентов, обладающих дубящими свойствами.

Известен способ получения минерального дубителя (см. а.с. 859455 СССР, МКИ³ C14C 3/04, 1981), согласно которому производят смешение сульфата алюминия,
15 сульфатоцирконата натрия и сульфатотитанила аммония при соотношении компонентов в пересчете на оксиды: $Al_2O_3:(ZrO_2+TiO_2)=0,5-2:1$ и $ZrO_2:TiO_2=0,5-2:1$, растворение смеси в течение 20 минут в воде, нагретой до температуры 25-30°C, и добавление при перемешивании в 2 приема с интервалом в 10 минут раствора
20 бикарбоната натрия для подщелачивания полученного раствора до pH 3,0-3,3.

К недостаткам данного способа относится то, что при смешении исходных
компонентов, обладающих дубящими свойствами, не удается обеспечить их
необходимое взаимодействие и получить композиционный минеральный дубитель.
Требуются дополнительные операции перемешивания смеси в нагретой воде и
25 добавления раствора бикарбоната натрия для подщелачивания полученного дубящего раствора. Все это снижает технологичность способа получения минерального дубителя. Кроме того, исходные дубящие компоненты являются достаточно дорогими
продуктами.

Известен также принятый в качестве прототипа способ получения минерального
30 дубителя (см. а.с. 1227678 СССР, МКИ⁴ C14C 3/00, 3/04, 1986), заключающийся в том, что сульфат титанила и аммония растворяют в воде с получением титансодержащего серноокислого раствора, в который вводят серную кислоту и сульфат аммония до начала образования кристаллов двойной соли сульфата титанила аммония, а затем в
35 течение 1-5 часов добавляют одновременно сульфат алюминия до мольного отношения алюминия к титану 0,03-0,2:1, серную кислоту и сульфат аммония до их суммарного содержания в свободном состоянии 400-600 г/л. При этом получают минеральный дубитель, в состав которого входят, мас. %: 16,5-18,2 TiO_2 , 0,58-2,2 Al_2O_3 . Суммарный расход серной кислоты и сульфата аммония составляет 0,8-1,2 кг на 1 кг
40 дубителя.

К недостаткам известного способа относится то, что он продолжителен по времени и с учетом только одной операции добавления сульфата алюминия, серной кислоты и
сульфата аммония составляет 1-5 часов, а также осуществляется при большом расходе
45 серной кислоты и сульфата аммония, которые остаются в фильтрах, образующих жидкие стоки. Утилизация стоков сложна и затратна, а их слив отрицательно влияет на экологию. Все это снижает технологичность способа. Получаемый дубитель имеет пониженную основность, что требует корректировки раствора перед дублением.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата,
50 заключающегося в повышении технологичности способа, за счет снижения его продолжительности, сокращения расхода реагентов и улучшения экологичности при обеспечении высоких свойств дубителя.

Технический результат достигается тем, что в способе получения минерального

дубителя, включающем смешение сульфатных титанилсодержащей и алюмосодержащей солей и сульфата аммония и взаимодействие компонентов смеси с образованием дубителя, согласно изобретению, в качестве сульфатной титанилсодержащей соли используют кристаллический сульфат титанила, компоненты
5 смешивают в массовом соотношении в расчете на $TiO_2:Al_2O_3:(NH_4)_2SO_4=1:(0,02-0,1):(1,7-2,5)$, а их взаимодействие осуществляют в режиме твердофазной механоактивации при подводе энергии 2-5 кВт-ч/кг смеси в течение 15-50 минут.

Достижению технического результата способствует также то, что в качестве сульфатной алюмосодержащей соли берут алюмоаммонийные квасцы или сульфат алюминия.
10

Достижению технического результата способствует также и то, что перед взаимодействием компонентов в смесь добавляют воду в количестве, не более 3,5 мас.% по отношению к массе смеси.
15

Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем правовой охраны и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Использование в качестве сульфатной титанилсодержащей соли кристаллического сульфата титанила без аммонийного иона обусловлено тем, что смешение и взаимодействие компонентов дубителя в твердофазном режиме не требует присутствия сульфата аммония в свободном состоянии, что позволяет вводить компоненты в количестве, близком к стехиометрии без избыточного расхода, и обеспечивает при механоактивации получение композиционного минерального дубителя с заданными составом и свойствами. Используемый сульфат титанила может быть безводным $TiOSO_4$, а также в виде моногидрата $TiOSO_4 \cdot H_2O$ или дигидрата $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.
20
25

Смешивание компонентов минерального дубителя в массовом соотношении в расчете на $TiO_2:Al_2O_3:(NH_4)_2SO_4=1:(0,02-0,1):(1,7-2,5)$ обеспечивает содержание компонентов в смеси, близкое к стехиометрическому, что позволяет получить минеральный дубитель с практически 100% выходом целевого продукта и высокими дубящими свойствами. При содержании Al_2O_3 и $(NH_4)_2SO_4$ в смеси соответственно менее 0,02 и 1,7 по отношению к TiO_2 не обеспечивается требуемое значение основности дубителя, что снижает наполнение кож дубящими компонентами титана и алюминия. При содержании Al_2O_3 и $(NH_4)_2SO_4$ в смеси соответственно более 0,1 и 2,5 по отношению к TiO_2 снижается показатель основности минерального дубителя за счет избыточного присутствия в нем серной кислоты, что отрицательно сказывается на эффективности взаимодействия дубящих компонентов с коллагеном кожи.
30
35
40

Осуществление взаимодействия компонентов в режиме твердофазной механоактивации позволяет в одну стадию без применения растворителя повысить химическую активность компонентов, что облегчает их взаимодействие и способствует при низком расходе реагентов и непродолжительном времени
45 получению минерального дубителя с высокими дубящими свойствами.

Проведение взаимодействия компонентов при подводе энергии 2-5 кВт-ч/кг смеси в течение 15-50 минут позволяет снизить продолжительность процесса и расход реагентов и тем самым повысить его технологичность при обеспечении высоких свойств дубителя. При подводе энергии менее 2 кВт-ч/кг смеси в течение менее 15 минут не достигается необходимый уровень активной поверхности частиц компонентов и снижается содержание дубителя в механоактивированном продукте. Подвод энергии в количестве более 5 кВт-ч/кг смеси в течение свыше 50 минут
50

является технологически неоправданным по причине энергетического насыщения поверхности активируемых частиц.

Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в снижении продолжительности способа, сокращении расхода реагентов и улучшении экологичности при обеспечении высоких свойств дубителя, что повышает технологичность способа.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие конкретные операции и режимные параметры.

Использование алюмоаммонийных квасцов или сульфата алюминия в качестве сульфатной алюмосодержащей соли обусловлено тем, что сульфатный алюмосодержащий ион этих соединений образует с титаном устойчивый к гидролизу комплекс, что необходимо для эффективного наполнения кожи дубящими компонентами за счет ускорения диффузионных процессов.

Добавление в смесь перед ее механоактивацией воды в количестве, не более 3,5 мас.%, желательно для улучшения физико-химических процессов механоактивации. Вода при этом выполняет функцию поверхностно-активного вещества, что позволяет снизить энергетические затраты на механоактивацию. Введение воды в количестве более 3,5 мас.% нежелательно по причине выхода за пределы стехиометрического содержания компонентов смеси, что отрицательно сказывается на свойствах дубителя. Кроме того, избыток воды не позволяет получить дубитель в одну стадию.

Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме с точки зрения снижения его продолжительности, сокращения расхода реагентов и улучшения экологичности при обеспечении высоких свойств дубителя.

Сущность заявляемого способа может быть пояснена следующими Примерами.

Пример 1. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, 200 г алюмоаммонийных квасцов $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (20 г Al_2O_3) и 1700 г сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ (массовое соотношение компонентов в расчете на $TiO_2:Al_2O_3:(NH_4)_2SO_4=1:0,02:1,7$).

Смесь помещают в планетарную мельницу и подвергают твердофазной механоактивации при подводе энергии 2 кВт-ч/кг смеси в течение 50 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 4400 г дубителя, который содержит, мас. %: 22,7 TiO_2 , 0,45 Al_2O_3 . Основность дубителя, определяемая как отношение активной серной кислоты к кислоте, связанной с титаном и алюминием, равна 43;6%.

Пример 2. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила $TiOSO_4 \cdot H_2O$, 400 г алюмоаммонийных квасцов (40 г Al_2O_3) и 2000 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $TiO_2:Al_2O_3:(NH_4)_2SO_4=1:0,04:2$). Смесь помещают в планетарную мельницу и подвергают твердофазной механоактивации при подводе энергии 3 кВт-ч/кг смеси в течение 30 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 4900 г дубителя, который содержит, мас. %: 20,4 TiO_2 , 0,82 Al_2O_3 и имеет основность 41,7%.

Пример 3. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила $TiOSO_4$, 400 г алюмоаммонийных

квасцов (40 г Al_2O_3) и 2500 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:0,1:2,5$). Смесь помещают в планетарную мельницу и подвергают твердофазной механоактивации при подводе энергии 5 кВт-ч/кг смеси в течение 50 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения

5 поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 5400 г дубителя, который содержит, мас. %: 18,6 TiO_2 , 0,75 Al_2O_3 и имеет основность 40,8%.

Пример 4. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 680 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (100 г Al_2O_3) и 2500 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:0,1:2,5$). Смесь помещают в планетарную мельницу и подвергают твердофазной механоактивации при подводе

10 энергии 5 кВт-ч/кг в течение 15 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 5680 г дубителя, который содержит, мас. %: 17,6 TiO_2 , 1,76 Al_2O_3 и имеет основность 40,0%.

Пример 5. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 340 г сульфата алюминия (50 г Al_2O_3) и 2200 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:0,05:2,2$). Смесь помещают в планетарную мельницу и подвергают твердофазной механоактивации при подводе энергии 3 кВт-ч/кг смеси в течение 30 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения

15 поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 5040 г дубителя, который содержит, мас. %: 20,2 TiO_2 , 1,0 Al_2O_3 и имеет основность 42,1%.

Пример 6. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила TiOSO_4 , 400 г алюмоаммонийных квасцов (40 г Al_2O_3) и 2000 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:0,04:2$). Смесь помещают в планетарную мельницу, добавляют 0,17 л воды (3,5 мас. % по отношению к массе смеси) и подвергают

20 твердофазной механоактивации при подводе энергии 3,6 кВт-ч/кг смеси в течение 20 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 5070 г дубителя, который содержит, мас. %: 19,7 TiO_2 , 0,79 Al_2O_3 и имеет основность 41,8%.

Пример 7. Производят смешение 2500 г (1000 г по TiO_2) титансодержащей соли в виде кристаллического сульфата титанила TiOSO_4 , 400 г алюмоаммонийных квасцов (40 г Al_2O_3) и 2000 г сульфата аммония (массовое соотношение компонентов в расчете на $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1:0,04:2$). Смесь помещают в планетарную мельницу, добавляют 0,12 л воды (2,5 мас. % по отношению к массе смеси) и подвергают

25 твердофазной механоактивации при подводе энергии 4,0 кВт-ч/кг смеси в течение 25 минут. В процессе понижения крупности компонентов и повышения поверхностной активности частиц происходит их взаимодействие с образованием композиционного минерального дубителя. Получают 5020 г дубителя, который содержит, мас. %: 19,9 TiO_2 , 0,80 Al_2O_3 и имеет основность 41,7%.

Пример 8 (по прототипу). Берут 400 г моногидрата сульфата титанила и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворяют его в воде и получают 1 л раствора,

содержащего 80 г/л TiO_2 . В полученный раствор вводят сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ и серную кислоту до начала кристаллизации двойной соли сульфата титанила и аммония, после чего параллельно в течение 1 ч добавляют 21 мл раствора сульфата алюминия, содержащего 500 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, сульфат аммония и серную кислоту. Высаливание осуществляют до суммарного содержания свободных серной кислоты и сульфата аммония 400 г/л и мольного отношения алюминия к титану 0,03. Получают 450 г минерального дубителя, который содержит, мас. %: 18,2 TiO_2 , 0,8 Al_2O_3 и имеет основность 39,1%.

Таким образом, из приведенных Примеров 1-8 следует, что предлагаемый способ получения минерального дубителя по сравнению с прототипом характеризуется в среднем в 5,5 раза меньшей продолжительностью и позволяет сократить расход сульфата аммония в 1,75-2,25 раза при полном исключении использования серной кислоты. Получаемый композиционный дубитель с содержанием активного титанового компонента 17,6-22,7 мас. % в пересчете на TiO_2 имеет основность 40-43,6%.

Способ по изобретению является более экологичным и технологичным. Он относительно прост и может быть реализован с использованием доступного оборудования.

Формула изобретения

1. Способ получения минерального дубителя, включающий смешение сульфатных титанилсодержащей и алюмосодержащей солей и сульфата аммония и взаимодействие компонентов смеси с образованием дубителя, отличающийся тем, что в качестве сульфатной титанилсодержащей соли используют кристаллический сульфат титанила, компоненты смешивают в массовом соотношении в расчете на $TiO_2:Al_2O_3$: $(NH_4)_2SO_4=1:(0,02-0,1):(1,7-2,5)$, а их взаимодействие осуществляют в режиме твердофазной механоактивации при подводе энергии 2-5 кВт-ч/кг смеси в течение 15-50 минут.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, в качестве сульфатной алюмосодержащей соли берут алюмоаммонийные квасцы или сульфат алюминия.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед взаимодействием компонентов в смесь добавляют воду в количестве не более 3,5 мас. % по отношению к массе смеси.