



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.X.1966 (P 116 862)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.X.1968

Kl. 12 n, 49/06

12 n, 49/06 4/

MKP C 01 g, 49/06

UKD 661.872.22/26

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jan Przyłuski, prof. dr inż. Mieczysław Michalski, mgr inż. Stefan Makolągwa, mgr inż. Jędrzej Jaworski, mgr inż. Elżbieta Arabas
Właściciel patentu: Zakład Materiałów Magnetycznych „Polfer”, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania magnetycznych tlenków żelaza

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania magnetycznych tlenków żelaza: tlenku żelazawo-żelazowego i gamma trójtlenku żelazowego, zwłaszcza stosowanych w przemyśle elektronicznym i chemicznym.

Znane dotychczas metody otrzymywania tlenowych związków żelaza, zwłaszcza metody podane w opisie patentowym nr 50293 polegają na elektrochemicznym rozpuszczaniu w elektrolizerze metalicznego żelaza przy określonym stężeniu i temperaturze elektrolitu oraz przy określonej gęstości prądu anodowego. Procesy te prowadzi się jednoetapowo stosując przez cały okres trwania procesu mieszanie elektrolitu powietrzem lub tlenem lub też mieszaniną tych gazów, przy czym stosunek objętościowy azotu do tlenu w tej mieszaninie jest mniejszy lub co najwyżej równy 4,0.

Produktem wytrącenia jest wodorotlenek żelaza, który po przeprażeniu w odpowiedniej temperaturze w atmosferze utleniającej przechodzi w alfa trójtlenek żelazowy lub gamma trójtlenek żelazowy. Otrzymanie sposobem według opisu patentowego nr 50203 tlenku żelazawo-żelazowego jest niemożliwe, a uzyskiwany gamma trójtlenek żelazowy wykazuje niższe wartości magnetycznego momentu nasycenia od wartości teoretycznej, przewidzianej dla tego związku.

Parametr ten ma istotne znaczenie przy produkcji taśm magnetofonowych i lakierów magnetycznych.

2

Wad tych nie posiada sposób według wynalazku, gdyż produkt końcowy — gamma trójtlenek żelazowy wykazuje magnetyczny moment nasycenia zbliżony do wartości teoretycznej. Parametr ten jest średnio o 20% wyższy niż dla gamma trójtlenku żelazowego, uzyskanego sposobem podanym w opisie patentowym nr 50293. Sposobem według wynalazku możliwe jest również wytwarzanie tlenku żelazawo-żelazowego, co przy stosowaniu dotychczas znanych metod wytrącania elektrochemicznego nie było możliwe.

Wytwarzanie tlenku żelazawo-żelazowego i gamma trójtlenku żelazowego sposobem według wynalazku prowadzi się w separowanym od atmosfery zewnętrznej elektrolizerze, przy czym jako elektrolit stosuje się znane roztwory wodne soli amonowych o stężeniu nie większym niż 10%, korzystnie 0,2—5%-we roztwory wodne chlorku amonu. Proces prowadzi się kilkietapowo. W pierwszym etapie odpowietrza się elektrolit przez azotowanie w ilości co najmniej 6 l N₂/1 l elektrolitu/1 godzinę, korzystnie 10—12 l N₂/1 l elektrolitu/1 godzinę.

W drugim etapie przeprowadza się elektrochemiczne rozpuszczanie żelaza przy znanych parametrach, a mianowicie przy pH elektrolitu wyższym od 5, przy wyjściowej geometrycznej gęstości anodowej prądu rozpuszczania żelaza równej 10⁻³—10⁻⁴ A/cm², przy gęstości katodowej prądu równej 10⁻⁴—10⁻⁵ A/cm² w zakresie temperatur elektro-

litu 5–90°C, przy czym w trakcie procesu elektrolitu miesza się mieszaniną azotu i powietrza lub azotu i tlenu zachowując w mieszaninie stosunek objętościowy $N_2:O_2 = 50:1$ do $5:1$ w ilości 1–100 l mieszaniny gazów na 1 kAh na 1 l roztworu, korzystnie 10 l mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 kAh/1 l roztworu, po czym po zakończeniu procesu rozpuszczania elektrochemicznego produkt miesza się mieszaniną azotu i powietrza o stosunku objętościowym $N_2:O_2 = 7:1$ do $5:1$ w ilości co najmniej 6 l mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 l elektrolitu/1 godz., korzystnie 10–12 litrów mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 l elektrolitu/1 godzinę. Produkt odbiera się z elektrolizera w sposób ciągły lub okresowy. Odebrany osad przemywa się w celu usunięcia elektrolitu, dakuje i suszy w temperaturze poniżej 60°C uzyskując tlenek żelazawo-żelazowy.

Gamma trójtlenek żelazowy otrzymuje się susząc otrzymany sposobem według wynalazku tlenek żelazawo-żelazowy w atmosferze powietrza lub tlenu w temperaturze 60°C–220°C korzystnie w temperaturze 180°C, w czasie 0,5–10 godzin.

Wytwarzanie tlenku żelazawo-żelazowego lub gamma trójtlenku żelazowego sposobem według wynalazku obrazują dokładniej poniżej podane przykłady.

Przykład I. W wyposażonym w dmuchawy, szczelnie zamkniętym elektrolizerze o pojemności 200 l, zawierającym 160 l elektrolitu w postaci 0,2 normalnego roztworu wodnego chlorku amonu o temperaturze 40°C przeprowadzono przez okres 1 godziny odpowietrzanie azotem stosując przepływ N_2 w ilości 280 l/1 godzinę. Po zakończeniu azotowania rozpoczęto elektrochemiczne rozpuszczanie anod z żelaza ARMC O E stosując anodową gęstość prądu równą 0,04/cm² i katodową gęstość prądu równą 0,02 A/cm² przy pH elektrolitu równym 8. Jako źródło prądu zastosowano generator prądu stałego, o napięciu 11 V, z którego czerpano prąd o natężeniu 300 A.

Proces elektrochemicznego rozpuszczania żelaza anody prowadzono przez okres 6 godzin mieszając elektrolit mieszaniną azotu i powietrza w ilości 1440±160 l/1 kAh, przy czym w trakcie pierwszej godziny procesu zmieniano stopniowo stosunek azotu do powietrza w mieszaninie od 1:0 do 20:9 i przy tym ostatnim stosunku N_2 :powietrze prowadzono proces przez pozostałe 5 godzin. Po wyłączeniu prądu zawartość elektrolizera mieszano przez godzinę mieszaniną $N_2 + O_2$ o stosunku $N_2:O_2 = 5:1$ w ilości zbliżonej do poprzednio stosowanej (dla mieszaniny $N_2 +$ powietrze).

Po zakończeniu mieszania osad zdekantowano, odmyto od elektrolitu i wysuszono w temperaturze 50°C. Metodami rentgenowskiej analizy fazowej, spektroskopii w podczerwieni i analizy chemicznej stwierdzono, że uzyskany produkt jest tlenkiem żelazawo-żelazowym oraz że wydajność procesu wynosiła 100%.

Przykład II. Tlenek żelazawo-żelazowy otrzymany według warunków podanych w przykładzie I suszono statycznie w temperaturze 180°C w ciągu 5 godzin. Metodami rentgenowskiej analizy fazowej, spektroskopii w podczerwieni i analizy chemicznej stwierdzono, że uzyskany produkt jest jednorodnym fazowo gamma trójtlenkiem żelazowym o wysokiej czystości. Magnetyczny moment nasycenia tego trójtlenku żelaza wynosił $78 \text{ Gs } \frac{\text{cm}^3}{\text{G}}$

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania magnetycznych tlenków żelaza w postaci tlenku żelazawo-żelazowego lub gamma trójtlenku żelazowego, zwłaszcza stosowanych w przemyśle elektronicznym i chemicznym, przez elektrochemiczne rozpuszczanie żelaza w roztworach wodnych soli amonowych, wytrącanie tlenowych połączeń żelaza i suszenie otrzymanego produktu **znamienny tym**, że przed procesem elektrochemicznego rozpuszczania żelaza elektrolit odpowietrza się przez azotowanie w ilości co najmniej 6 litrów N_2 /1 litr elektrolitu/1 godzinę, korzystnie 10–12 litrów N_2 /1 litr elektrolitu/1 godzinę, a w czasie procesu elektrochemicznego rozpuszczania żelaza stosuje się mieszanie elektrolitu mieszaniną azotu i powietrza lub azotu i tlenu zachowując w mieszaninie stosunek objętościowy $N_2:O_2 = 50:1$ — $5:1$, korzystnie $N_2:O_2 = 15:1$, w ilości 1–100 litrów mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 kAh/1 litr elektrolitu, korzystnie 10 litrów mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 kAh/1 litr elektrolitu, po czym, po zakończeniu procesu rozpuszczania elektrochemicznego, produkt miesza się mieszaniną azotu i powietrza o stosunku objętościowym $N_2:O_2 = 7:1$ — $5:1$, w ilości co najmniej 6 litrów mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 litr elektrolitu/1 godzinę, korzystnie 10–12 litrów mieszaniny $N_2 + O_2$ /1 litr elektrolitu/1 godzinę, a w końcu wytrącony produkt suszy się w temperaturze poniżej 60°C uzyskując tlenek żelazawo-żelazowy, który ewentualnie praży się w atmosferze utleniającej w temperaturze 60–220°C, korzystnie 180°C, w celu przeprowadzenia go w gamma trójtlenek żelazowy.