



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.VII.1963 (P 102 192)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XII.1968

Kl. 12 n, 49/02

MKP C 01 g 49/02

UKD 661.872.2

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Arkadiusz Matusiak, inż. Antoni Jaroszewski, inż. Jan Wojakowski, inż. Jan Lissowski, mgr Małgorzata Buźniak

Właściciel patentu: Filmowy Ośrodek Doświadczalno-Usługowy Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania wodorotlenku żelazowego odpowiedniego do wyrobu pigmentów ferromagnetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorotlenku żelazowego odpowiedniego do wyrobu pigmentów ferromagnetycznych stosowanych jako nośnik informacji w zapisie magnetycznym. Jakość zapisu magnetycznego jest jak wiadomo ściśle uzależniona od właściwości magnetycznych wynikających z budowy krystalograficznej oraz wielkości i kształtu cząstek pigmentu. W celu zapewnienia wysokiej jakości zapisu magnetycznego konieczne jest uwzględnienie wszystkich tych czynników.

Jako pigment ferromagnetyczny, zwany dalej pigmentem określa się gamma Fe_2O_3 lub Fe_3O_4 albo mieszaninę tych tlenków występujących w postaci drobnych cząstek obdarzonych anizotropią kształtu. Pigment ten stosowany jest powszechnie do wyrobu wytworów przeznaczonych do magnetycznego zapisu informacji. Otrzymuje się go głównie na drodze przeróbki chemicznej wodorotlenku żelazowego, polegającej na odwodnieniu i redukcji, oraz w przypadku wytwarzania gamma Fe_2O_3 , na następującym po tym utlenianiu we właściwie dobranych warunkach. Otrzymany w ten sposób pigment powinien charakteryzować się natężeniem koercyjnym w granicach 250—400 Oe, dużą wartością pozostałości magnetycznej oraz znaczną jednorodnością składu pod względem wielkości i kształtu cząstek.

Spełnienie tych różnorodnych wymagań warunkujących otrzymanie nośnika magnetycznego o wy-

2

maganych wskaźnikach eksploatacyjnych uzależnione jest od istnienia odpowiedniego surowca tj. wodorotlenku żelazowego.

Jak wiadomo w toku wspomnianej przeróbki chemicznej przy właściwie dobranych parametrach reakcji wielkość i kształt cząstek pigmentu nie ulega zmianie. Dlatego w szczególności istotne jest otrzymanie cząstek wodorotlenku obdarzonych właściwą anizotropią kształtu oraz uporządkowaną strukturą krystalograficzną, które umożliwiają zwiększenie pozostałości magnetycznej gotowych wytworów do magnetycznego zapisu drogą znanej metody orientacji cząstek pigmentu przy użyciu pola magnetycznego w procesie nanoszenia zawiesiny pigmentu na podłoże. Właściwy efekt orientacji w postaci znacznego zwiększenia pozostałości magnetycznej może być osiągnięty tylko przy spełnieniu warunków monodispersyjności pigmentu, to znaczy przy zastosowaniu pigmentu o małym rozrzucie wielkości cząstek.

W charakterze surowca wyjściowego do produkcji na skalę przemysłową pigmentu o cząstkach obdarzonych anizotropią kształtu używane są obecnie pigmenty żelazowe w postaci wodorotlenków żelazowych, wyrabiane w dużych ilościach jako pigmenty nieorganiczne znajdujące zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Znany proces ich otrzymywania polega na utlenianiu żelaza metalicznego tlenem powietrza w wodnym roztworze soli żelazawych w obecności specjalnie przygoto-

wanych zarodników. Surowce te są dostępne w praktycznie nieograniczonych ilościach lecz ze względu na fakt, że technologia ich produkcji była opracowana pod kątem potrzeb przemysłu lakierniczego otrzymywany z nich pigment nie odpowiada wysokim wymaganiom stawianym przy produkcji wytworów do zapisu magnetycznego w szczególności ze względu na zbyt małe natężenie koercyjne i duży rozrzut wymiarów cząstek.

Jak wiadomo natężenie koercyjne w przypadku omawianych pigmentów ferromagnetycznych uzależnione jest od dwu czynników: anizotropii kształtu cząstek pigmentu oraz anizotropii magnetokryształicznej, związanej z budową krystalograficzną. W wyniku nałożenia na siebie tych dwu efektów mających charakter wektorowy możliwe jest dodawanie lub odejmowanie (w przypadkach skrajnych), a wynik uzależniony jest dodatkowo od zmian bezwzględnej wielkości składowych. Ponieważ otrzymywanie pigmentów ferromagnetycznych z wodorotlenku żelazowego zachodzi na drodze reakcji w fazie stałej więc zgodnie z regułą Dankowa budowa krystalograficzna produktu uzależniona jest od budowy wyjściowych surowców.

W przypadku znanych metod otrzymywania wodorotlenku żelazowego okazuje się, że stosowane dotychczas sposoby prowadzą do otrzymania produktu obciążonego poważnymi defektami z punktu widzenia produkcji nośników magnetycznych. W pierwszym rzędzie jest to związane z długim okresem prowadzenia procesu utleniania żelaza metalicznego w obecności zarodników, co zmniejsza anizotropię cząstek otrzymanego pigmentu. Drugą przyczyną jest stosowanie zarodników otrzymanych przez utlenianie wodorotlenku żelazowego przy pomocy silnego strumienia powietrza przedmuchiwane przez mieszaninę reakcyjną.

Otrzymane tak zarodniki mają ziarno składające się z krystalitów, których główne osie krystalograficzne są zorientowane chaotycznie względem siebie i długiej osi ziarna, co wpływa ujemnie na jakość końcowego wytworu. Zasadnicze wpływające stąd braki to obniżenie natężenia koercyjnego zgodnie z podanym mechanizmem oraz pogorszenie orientacji cząstek pigmentu w trakcie obłewu. To ostatnie jest zasadniczym sprawdzianem prawidłowości budowy krystalograficznej cząstek pigmentu.

Celem wynalazku jest w tych warunkach otrzymanie wodorotlenku żelazowego charakteryzującego się znaczną równomiernością wymiarów cząstek o wyraźnie zaznaczonej anizotropii kształtu z wyróżnioną długą osią, wzdłuż której zorientowane są w sposób uporządkowany wyróżnione osie krystalograficzne krystalitów wchodzących w skład cząstki, co pozwala na orientację ziaren pigmentu ferromagnetycznego w nośnikach zapisu magnetycznego.

Stwierdzono, że opierając się na znanej metodzie otrzymywania pigmentów żelazowych na drodze utleniania metalicznego żelaza w wodnym roztworze soli żelazowych w temperaturze 50—70°C za pomocą tlenu, powietrza lub innych gazów utleniających w obecności zawiesiny uprzednio przygotowanych zarodników wodorotlenku żelazowego otrzymywanych w wyniku strącenia z rozcieńczonego roztworu soli żelazowych wodorotlenku żela-

zawego przez dodatek rozcieńczonego roztworu środków alkalicznych takich jak NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃ albo innych wodorotlenków lub węglanów alkalicznych i utlenienia go do wodorotlenku żelazowego można otrzymać wodorotlenek żelazowy nadający się jako surowiec do wyrobu pigmentów ferromagnetycznych, o ile w czasie wytrącania Fe(OH)₂ zachowa się ściśle określone warunki, odbiegające od normalnie przestrzeganych.

Tak na przykład według znanej metody wytwarzania czerwieni żelazowej (opis patentowy NRF nr 1040155) przy strącaniu wodorotlenku żelazowego z roztworu soli żelazowych stosuje się 0,9 stechiometrycznej ilości czynnika alkalicznego w celu prawie całkowitego wytrącenia jonów Fe²⁺, po czym otrzymany wodorotlenek żelazowy całkowicie utlenia się przy szybkim wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej gazowego środka utleniającego. Zachowując powyższe warunki procesu uzyskuje się w efekcie końcowym wodorotlenek żelazowy, który po przerobieniu go na pigment, zawiera wprawdzie cząstki o jednolitych wymiarach, jednak ze względu na izotropię ich kształtu nie wykazuje pożądanych cech pigmentu ferromagnetycznego.

Sposobem według wynalazku przy wytrącaniu wodorotlenku żelazowego stosuje się mniejszą ilość czynnika alkalicznego aniżeli według znanych metod, bo wynoszącą poniżej 0,9 ilości stechiometrycznej, korzystnie 0,2—0,7 tej ilości, a utlenianie prowadzi się w warunkach łagodniejszych, gdyż przy zachowaniu temperatury 10—30°C i przy nadmuchiowaniu powietrza tylko na powierzchnię mieszaniny reakcyjnej.

Stwierdzono, że zachowanie powyższych warunków decyduje o przydatności wytworzonego FeOOH do wyrobu pigmentów ferromagnetycznych.

W sposobie według wynalazku istnieje ponadto możliwość regulacji współczynnika anizotropii kształtu cząstki i/lub natężenia korecyjnego przez zmianę czasu utleniania żelaza metalicznego wprowadzonego do zawiesiny zarodników w temperaturze podwyższonej do 50—70°C za pomocą strumienia powietrza lub tlenu. Po utlenieniu zawiesinę wodorotlenku odsącza się, odmywa od soli żelaza, suszy w temperaturze nie przekraczającej 120°C i rozdrabnia. Dla poprawy dyspersyjności pigmentu stosuje się w trakcie procesu odmywania dodatek alkalicznych środków powierzchniowo-czynnych.

Sposób według wynalazku wyjaśnia następujący przykład:

Przykład. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło i dysze do nadmuchiwania powietrza przyrządzie się 13 l 3,8% roztworu FeSO₄ · 7H₂O, do którego dodaje się wlewając szybko 1 l 7% roztworu NaOH. Wytrąca się wtedy zielonkawy osad wodorotlenku żelazowego, który w czasie mieszania utlenia się z tlenem rozpuszczonym w wodnym roztworze soli żelazowych i doprowadzanym przez nadmuchiwanie powietrza na powierzchnię mieszaniny reakcyjnej. Utlenianie prowadzi się w temperaturze pokojowej w ciągu około 26 godzin aż do osiągnięcia wartości pH poniżej 3,5.

Do zawiesiny dodaje się następnie 6 l 12,5% roztworu FeSO₄ · 7H₂O i po dokładnym wymieszaniu

przelewa się do ogrzewanego reaktora, w którym umieszcza się również 3,5 kg ścinków blach żelaznych. Przedmuchując silny strumień powietrza podnosi się temperaturę do 60°C i prowadzi utlenianie przez 6 godzin. Po zakończeniu utleniania zawie-

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wodorotlenku żelazowego odpowiedniego do wyrobu pigmentów ferromagnetycznych na drodze utleniania żelaza metalicznego w wodnym roztworze soli żelazawych i temperaturze 50—70°C za pomocą tlenu, powietrza lub

innych gazów utleniających, w obecności zawiesiny uprzednio przygotowanych zarodników wodorotlenku żelazowego otrzymanych w wyniku strącenia z rozcieńczonego roztworu soli żelazawych wodorotlenku żelazowego za pomocą rozcieńczonego roztworu środków alkalicznych, takich jak NaOH, Na_2CO_3 , NH_4OH (NH_4) $_2\text{CO}_3$, albo innych wotlenków lub węglanów alkalicznych i utleniania go tlenem lub gazem zawierającym tlen do wodorotlenku żelazowego **znamienny tym**, że wodorotlenek żelazawy strąca się przy użyciu niedomiaru środka alkalicznego w ilości poniżej 0,9 ilości stechiometrycznej, korzystnie przy użyciu 0,2—0,7 ilości stechiometrycznej i utlenia w temperaturze 10—30°C tlenem rozpuszczonym w wodnym roztworze soli żelazawych i doprowadzanym przez nadmuchiwanie powietrza na powierzchnię mieszaniny reakcyjnej.