

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60 144

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.IV.1966 (P 114 127)

Pierwszeństwo: 28.I.1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 30.VI.1970

Kl. 12 n, 49/06

MKP C 01 g 49/06

UKD 661.872.22/.26

Współtwórcy wynalazku: inż. Friedrich Henneberger, inż. Fritz Gebhardt

Właściciel patentu: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld (Nie-
miecka Republika Demokratyczna)Sposób otrzymywania tlenku żelaza nadającego się do
wytwarzania tlenkowych kształtek spiekanych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenku żelaza nadającego się do wytwarzania tlenkowych kształtek spiekanych, wykazującego stały wysoki ciężar po ubiciu oraz wysoką reaktywność.

Tlenek żelaza nadający się do wytwarzania tlenkowych kształtek spiekanych, na przykład ferrytowych, musi pod względem chemicznym i fizycznym odpowiadać określonym wymaganiom, a mianowicie powinien wykazywać wysoką reaktywność i stały niewielki skurcz w czasie procesu spiekania.

Wysoka reaktywność jest pożądana dlatego, że pozwala ona, aby w czasie procesu spiekania pomiędzy tlenkiem żelaza, a dodatkowymi składnikami zachodziła reakcja o możliwie najwyższym stopniu przereagowania przy możliwie najniższej temperaturze. Zgodnie ze znanymi zasadami ma to miejsce wtedy, gdy składniki ulegną doskonałemu przemieszaniu i gdy będą znajdować się w formie możliwie najmniejszych cząstek.

Niewielki i zawsze jednakowy skurcz w procesie spiekania jest korzystny z tego względu, że zapewnia kształtkom utrzymanie stałych wymiarów lub ogranicza do minimum ich późniejszą obróbkę mechaniczną. Niewielki skurcz ma na ogół miejsce wtedy, gdy tlenek żelaza znajduje się w postaci zwartych cząstek o niewielkiej objętości porów, co odpowiada wysokiemu ciężarowi po ubiciu.

2

Dążeniem techniki jest wytworzenie takiego tlenku żelaza do tlenkowych kształtek spiekanych, który możliwie najbardziej odpowiadałby tym wymaganiom.

5 Znane są procesy zapewniające wytwarzanie tlenku żelaza o bardzo małych ziarnach, na przykład poniżej 1 μm . Ziarenka te posiadają jednak stosunkowo niewielki ciężar po ubiciu, czyli wykazują stosunkowo wysoki skurcz przy procesie spiekania.

10 Znanym i wykorzystywanym w technice sposobem podnoszenia ciężaru po ubiciu, a co za tym idzie, zmniejszania skurczu przy spiekaniu, jest ogrzewanie tlenku żelaza do wysokich temperatur. Wtedy jednak ma miejsce wzrost ziaren, to znaczy dochodzi do wytwarzania większych kryształów, a co za tym idzie, spada pożądana wysoka reaktywność. Badania nad czerwonym pigmentem — tlenkiem żelaza, polegające na ogrzewaniu do temperatury 1200°C i oznaczaniu powierzchni właściwej co 100° wykazały, że przy temperaturze 800°C powierzchnia właściwa zmniejsza się o około 50% a przy ogrzewaniu do 900° spada skokowo aż do <1% powierzchni właściwej, jaką wykazuje materiał początkowy.

25 Wysoki ciężar po ubiciu, który wpływa na niewielki skurcz przy spiekaniu, oraz wysoka reaktywność tlenku żelaza są zatem pożądanymi cechami znoszącymi się nawzajem. Z tego powodu

w dotychczasowej praktyce musiano zadawałać się kompromisem.

Poniższa tabela uwidacznia różnicowanie właściwości poszczególnych typów tlenku żelaza używanych do wytwarzania tlenkowych kształtek

spiekanych, a mianowicie zakresu wielkości ziarna, ciężaru po ubiciu oraz powierzchni właściwej, przy czym ta ostatnia właściwość stanowi zarówno kryterium sumujące dwa pierwsze parametry, jak też jest miernikiem reaktywności.

F_2O_3 otrzymany metodą:	Zakres wielkości ziarna μm	Ciężar po ubiciu g/ml	Powierzchnia właściwa m^2/g
rozkładu termicznego siarczynu żelazowego	0,5—5	0,8—1,5	3 — 10
bezpośredniego wytrącania tlenku żelazowego	0,5—2	0,9—1,25	3,6— 9
bezpośredniego wytrącania uwodnionego tlenku żelazowego	0,5—2	0,3—0,7	7 — 12
$\alpha - F_2O_3$ otrzymany przez odwodnienie uwodnionego tlenku żelazowego	0,5—1,5	0,5—0,8	10—20
magnetyt Fe_3O_4	0,6—0,8	0,6—1,0	5 — 6
$\alpha - Fe_2O_3$ otrzymany z magnetytu przez kalcynowanie w wysokiej temperaturze	0,6—0,8	0,6—1,0	4 — 5
$\gamma - Fe_2O_3$ otrzymany z magnetytu przez kalcynowanie w niskiej temperaturze	0,6—0,8	0,6—1,0	5 — 6

Inny typ tlenku żelaza otrzymuje się przez wytrącanie węglanu żelazowego z roztworów soli żelazowych kwaśnym węglanem amonu, węglanem amonu, względnie sodą w obecności soli amonowych. Otrzymany tą drogą węglan żelazowy jest stosunkowo grubo krystaliczny i składa się z agregatów wielkości około 10 μm . Węglan ten utlenia się na powietrzu przy nieco podwyższonej temperaturze do tlenku żelazowego o niezmienionej formie i wielkości ziarna. Ciężar po ubiciu tego tlenku żelaza wynosi 0,5 do 0,6 g/ml.

Ogrzanie tego tlenku żelaza do 600—700°C powoduje wzrost ciężaru po ubiciu do 1—1,2 g/ml, a otrzymane tą drogą porowate cząstki wielkości 4—6 μm wykazują stosunkowo duży skurcz przy spiekaniu. Ogrzanie tlenku żelaza do 800°C powoduje wzrost ciężaru po ubiciu do 1,5 g/ml, przy czym powstają zwarte cząstki wielkości 3 do 4 μm o niewielkim skurczu przy spiekaniu.

Okazuje się zatem, że przy tym typie tlenku żelaza reaktywny produkt o wysokim skurczu i niskim ciężarze po ubiciu przechodzi również w formy mniej reaktywne o niższym skurczu i wyższym ciężarze po ubiciu.

Celem wynalazku jest uniknięcie omówionych niedogodności. Dąży się mianowicie do takiego modyfikowania procesu otrzymywania tlenku żelaza, aby uzyskać jego wysoką reaktywność przy niskim skurczu w czasie spiekania, względnie przy wysokim ciężarze po ubiciu.

Stwierdzono, że można otrzymać tlenek żelaza o tych pożądanych właściwościach, wytrącając węglan żelazowy w znany sposób przez działanie na roztwór soli żelazowej mieszaniną węglanu i kwaśnego węglanu amonowego i poddaniu wytrąconego węglanu żelazowego po uprzednim przemyciu obróbce termicznej w temperaturze 550—650°C, najkorzystniej 600°C, przy dopływie powietrza. Jeżeli utlenianie i rozpad węglanu (który

normalnie zachodzi już w temperaturze niższej niż 100°C, a w temperaturze 200°C zachodzi z bardzo wielką szybkością) przeprowadza się, wbrew wymaganiom technicznemu, w temperaturze znacznie wyższej, uzyskuje się tlenek żelaza w postaci podstawowych cząstek o wielkości 0,2—0,3 μm , względnie agregatów tych cząstek, spieczonych ze sobą bardzo słabo, które rozpadają się na cząstki podstawowe pod wpływem lekkiego nacisku, na przykład w czasie mieszania ze składnikami dodatkowymi tlenkowych kształtek spiekanych.

Tlenek żelaza otrzymany sposobem według wynalazku ma następujące właściwości:

zakres wielkości ziarna	ciężar po ubiciu	powierzchnia właściwa
0,2 do 0,3 μm	1,5 do 2,1 g/ml	31 m^2/g

Jak widać z tych danych, tlenek żelaza otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje wysoką reaktywność, to znaczy minimalne rozmiary cząstek oraz niski skurcz przy spiekaniu i w związku z tym wysoki ciężar po ubiciu.

Dalej stwierdzono, że przy zachowaniu w czasie wytrącania znany sposób węglanu żelazowego, określonego stosunku stężeń węglanu amonowego do kwaśnego węglanu amonowego w roztworze strącającym uzyskuje się tlenek żelazowy o stałym wysokim ciężarze po ubiciu, a w związku z tym o nie zmieniającym się niskim skurczu przy spiekaniu.

Zmieniając stosunek węglanu amonowego do kwaśnego węglanu amonowego, otrzymuje się po dalszej obróbce w temperaturze 600°C sposobem według wynalazku, tlenki żelazowe o następujących ciężarach po ubiciu:

100% kwaśnego węgla-
amonowego

Ciężar po ubiciu

1,7 do 2,0 g/l

75% kwaśnego węgla-
amonowego

+ 25% węgla-
amonowego

1,6 do 2,1 g/l

50% kwaśnego węgla-
amonowego

+ 50% węgla-
amonowego

1,65 do 2,0 g/l

35% kwaśnego węgla-
amonowego

+ 65% węgla-
amonowego

1,5 do 1,6 g/l

25% kwaśnego węgla-
amonowego

+ 75% węgla-
amonowego

1,5 do 1,6 g/l

0% kwaśnego węgla-
amonowego

+ 100% węgla-
amonowego

0,6 do 0,8 g/l

Nieoczekiwanie okazało się, że przy stosunku 25—35% kwaśnego węgla-amonowego do 75—65% węgla-amonowego uzyskuje się wysokie ciężary po ubiciu, o małym rozrzucie, co oznacza, że otrzymany w ten sposób tlenek żelazowy ma nie tylko niski, ale i pożądany stały skurcz przy spiekaniu w czasie obróbki na tlenkowe kształtki spiekane.

Trzeba jednakże podkreślić, iż ten stały ciężar po ubiciu można uzyskać tylko wówczas, gdy wytrącanie węgla-żelazowego przeprowadza się dodając roztwór soli żelazowej powoli, najkorzystniej w ciągu 2 do 3 godzin, przy energicznym mieszaniu, do mieszaniny węgla- i kwaśnego węgla-amonowego, przy czym utrzymuje się podwyższoną temperaturę mieszaniny reakcyjnej na możliwie stałym poziomie, po czym zawieszinę krystaliczną zawierającą jeszcze niewielki nadmiar środka wytrącającego, najlepiej w ilości 5 do 10 g/l poddaje się krótkotrwałemu mieszaniu.

Roztwór strącający o odpowiednim stosunku kwaśnego węgla-amonowego przygotowuje się najkorzystniej przez rozpuszczenie handlowego kwaśnego węgla-amonowego i wprowadzenie odpowiedniej ilości wody amoniakalnej.

Stosowanie mieszaniny kwaśnego węgla-amonowego i węgla-amonowego w stosunku wyżej podanym przynosi ponadto korzyści ekonomiczne gdyż do wytrącenia 1 mola Fe_2O_3 zużytkowuje się tylko 2,4 mole kwaśnego węgla- i 0,8 mola amoniaku, podczas gdy zużycie czystego kwaśnego węgla- wynosi 4 mole, to znaczy, że około 40% kosztownego kwaśnego węgla- zastępuje się taną wodą amoniakalną.

Dalsza ekonomiczna korzyść ze stosowania sposobu według wynalazku polega na tym, że wytrącanie przeprowadza się w alkalicznym środowisku i że osad posiada niewielką objętość, a mianowicie około 15 m³/tonę. Z tego względu można stosować stosunkowo niewielkie, nie zabezpieczone przed działaniem kwasów aparaty stalowe. Ponadto osady węgla-żelazowego dają się znacznie łatwiej i dokładniej uwolnić od zatrzymanych soli oraz od wody niż osady tlenku żelaza. Dzięki temu istnieją technicznie korzystne okoliczności dla utleniania zgodnie z wynalazkiem w temperaturze około 600°C.

Przykład. 3000 l roztworu siarczanu żelazowego, zawierającego 1260 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, co odpowiada 360 kg Fe_2O_3 , dodawano w ciągu 2 1/2 godziny przy energicznym mieszaniu do podgrzanego do temperatury 50°C roztworu wytrącającego, który w 2400 l zawierał 463 kg kwaśnego węgla- i 300 l wody amoniakalnej (230 g NH_3 /l) (stosunek ciężaru węgla-amonowego do kwaśnego węgla-amonowego = 73:27). W mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się stałą temperaturę 50°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) przez ogrzewanie przeponowe. W końcu mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez 1/4 godziny i wytrącony węgiel żelazowy pozostawia się na 10 minut do opadnięcia. Ług macierzysty spuszcza się z nad osadu, a brzeczkę krystaliczną płucze się dekantując przez wielokrotne dodawanie wody, a następnie przekazuje się na obrotowy filtr próżniowy. Produkt otrzymany z obrotowego filtru jest następnie wprowadzony do pieca obrotowego ogrzewanego z zewnątrz, przez który przechodząc, rozgrzewa się do 600°C i równocześnie utlenia pod wpływem przepływającego strumienia powietrza. Wycho-
dzący z pieca α -tlenek żelazowy posiada charakter subtelny proszku, (ciężar po ubiciu 1,6 g/ml) i może być zastosowany bez dalszej mechanicznej przeróbki do wytwarzania tlenkowych kształtek spiekanych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania tlenku żelaza nadającego się do wytwarzania tlenkowych kształtek spiekanych, wykazującego stały i wysoki ciężar po ubiciu oraz wysoką reaktywność, na drodze termicznego rozkładu grubokrystalicznego węgla-żelazowego, **znamienny tym**, że węgiel żelazowy wytrącony w znany sposób przez działanie na roztwór soli żelazowej mieszaninę węgla- i kwaśnego węgla-amonowego poddaje się po uprzednim przemyciu obróbce termicznej w temperaturze 550°C—650°C, **najkorzystniej 600°C**, przy dopływie powietrza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrącanie węgla-żelazowego przeprowadza się dodając roztwór soli żelazowej powoli, **najkorzystniej w ciągu 2—3 godzin**, przy energicznym mieszaniu do mieszaniny węgla- i kwaśnego węgla-

nu amonowego, zawierającej najkorzystniej 25 — 35% kwaśnego węgla i 75—65% węgla amonowego, przy czym utrzymuje się podwyższoną temperaturę mieszaniny reakcyjnej na możliwie

stałym poziomie, po czym zawiesinę krystaliczną zawierającą jeszcze niewielki nadmiar środka wytrącającego, najlepiej w ilości 5—10 g/l poddaje się krótkotrwałemu mieszanii.