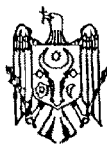




MD 4140 C1 2012.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4140** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *B22F 1/00* (2006.01)
H01F 1/10 (2006.01)
H01F 1/34 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2010 0074 (22) Data depozit: 2010.06.21	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.12.31, BOPI nr. 12/2011
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a feritelor

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la metalurgia pulberilor,
și anume la un procedeu de obținere a feritelor,
care pot fi utilizate la fabricarea magneților
permanenți și a elementelor active în electro-
nică, radiotehnică și în construcția de aparate.

Procedeul, conform invenției, constă în
aceea că se amestecă un component cu con-
ținut de fier cu carbonatul de bariu, după care
se efectuează feritizarea cu magnetizarea
ulterioară până la saturație, totodată în calitate
de component cu conținut de fier se utilizează

2
sedimentele feritizate deshidratate până la
consistența pastei, formate ca rezultat al epu-
rării electrochimice a apelor reziduale de ioni
metalelor grele, care se amestecă cu carbonatul
de bariu în raport masic, recalculat la oxizi
Fe₂O₃ : BaO de (5...6) : 1, suplimentar se
efectuează descompunerea amestecului obținut
în condiții izotermice la 400...600°C timp de
0,5...1 ore, iar feritizarea se efectuează la
temperatura de 800...900°C.

Revendicări: 1

MD 4140 C1 2012.07.31

(54) Process for producing ferrites

(57) Abstract:

1 The invention relates to powder metallurgy, namely to a process for producing ferrites, which can be used in the manufacture of permanent magnets and active components in electronics, radio engineering and instrument engineering.

The process, according to the invention, consists in that it is mixed an iron-containing component with barium carbonate, after which is carried out the ferritization with subsequent magnetization to saturation, at the same time as iron-containing component are used ferritized sediments dehydrated to a paste consistency, as

2 a result of electrochemical purification of waste waters from ions of heavy metals that are mixed with barium carbonate at a weight ratio recalculated for oxides Fe_2O_3 : BaO of (5...6) : 1, it is additionally carried out the decomposition of the obtained mixture under isothermal conditions at 400...600°C for 0.5...1 hours, and ferritization is carried out at the temperature of 800...900°C.

Claims: 1

(54) Способ получения ферритов

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к порошковой металлургии, а именно к способу получения ферритов, которые могут быть использованы в производстве постоянных магнитов и активных элементов в электронике, радиотехнике и приборостроении.

Способ, согласно изобретению, состоит в том что смешивают железосодержащий компонент с карбонатом бария, после чего осуществляют ферритизацию с последующим намагничиванием до насыщения, при этом в качестве железосодержащего

2 компонента используют обезвоженные до консистенции пасты ферритизированные осадки, образующиеся в результате электрохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, которые смешивают с карбонатом бария при массовом соотношении в пересчете на оксиды Fe_2O_3 : BaO равном (5...6) : 1, дополнительно осуществляют разложение полученной смеси в изотермических условиях при 400...600°C в течение 0,5...1 часа, а ферритизацию осуществляют при температуре 800...900°C.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la metalurgia pulberilor, și anume la un procedeu de obținere a feritelor, care pot fi utilizate la fabricarea magneților permanenți și a elementelor active în electronică, radiotehnică și în construcția de aparate.

- 5 Este cunoscut procedeu de obținere a feritelor din soluții solide de săruri izomorfe de tipul șenitelor $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. O particularitate a acestor procese la dezagregarea termică a unor asemenea săruri este posibilitatea creării unor condiții favorabile pentru decurgerea reacțiilor de formare a feritelor, deoarece în așa mod se
- 10 înlătură cea mai lentă etapă – difuzia substanțelor reactante prin stratul de produse ale reacției. Totodată se formează structurile ferospinel conform formulei generale MeFe_2O_4 , care, în particular, corespund formulei $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [1].

Dezavantajul acestui procedeu este că se utilizează amestecuri de săruri care posedă un interval îngust și incompatibil al temperaturilor de descompunere termică până la oxizi, feritele obținute astfel având un grad sporit de defecte și o utilizare îngustă.

- 15 Mai este cunoscut procedeu de obținere a feritelor din amestecuri formate la coprecipitarea chimică din soluții apoase de săruri ale metalelor respective cu deshidratarea ulterioară, descompunerea termică și feritizarea la prelucrarea lor termică. Acest proces se efectuează până la temperatura de până 1000°C cu amestecarea fină a componentelor inițiale [2].

- 20 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că se formează ferite cu structură cristalină imperfectă, cu un număr mare de defecte, care diminuează proprietățile magnetice ale feritelor obținute.

- In calitate de cea mai apropiată soluție servește materialul pentru obținerea feritelor magnetice dure, ce conține un component cu conținut de fier – nămolul de la epurarea apelor reziduale și oxid de bariu. Totodată, pentru pregătirea șarjei în vederea obținerii feritelor nămolul este prelucrat termic, supus mărunțirii timp de 0,5 ore, amestecat cu carbonatul de bariu și suplimentar este măcinat în moara electromagnetică timp de 30 min [3].

- Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că se utilizează nămolul de la procesele de electrocoagulare, care conține compuși de metale grele, inclusiv amestecul de fier(II) și fier(III) în formă hidroxică, ceea ce necesită prelucrarea termică preliminară a nămolului la temperatura de $430...450^\circ\text{C}$. Apoi, în amestecul obținut se adaugă emulsie de polivinilacetat, se efectuează presarea și coacerea la 1200°C . În legătură cu aceasta, procesul de prelucrare termică se efectuează în două etape și pentru obținerea șarjei sunt necesare operații suplimentare de mărunțire, amestecare, omogenizare și măcinare, ceea ce majorează
- 30 cheltuielile energetice și volumul de muncă.

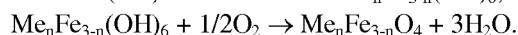
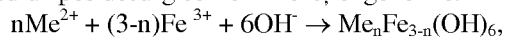
Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în ameliorarea caracteristicilor feritelor sintetizate și ieftinirea procesului de obținere a lor prin reducerea consumului de energie.

- Problema se soluționează prin aceea că procedeu de obținere a feritelor, conform invenției, constă în aceea că se amestecă un component cu conținut de fier cu carbonatul de bariu, după care se efectuează feritizarea cu magnetizarea ulterioară până la saturație, totodată în calitate de component cu conținut de fier se utilizează sedimentele feritizate deshidratate până la consistența pastei, formate ca rezultat al epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metalelor grele, care se amestecă cu carbonatul de bariu în raport masic, recalculat la oxizi $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{BaO}$ de $(5...6) : 1$, suplimentar se efectuează descompunerea amestecului obținut în condiții izoterme la $400...600^\circ\text{C}$ timp de $0,5...1$ ore, iar feritizarea se efectuează la temperatura de $800...900^\circ\text{C}$.
- 40
- 45

- Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în utilizarea sedimentelor feritizate, formate ca rezultat al epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metalelor grele cu electrozi de fier solubili. În urma unei astfel de prelucrări electrochimice are loc sinteza microferitelor din hidroxizii depuși concomitent, care ușor trec în sediment și se deshidratează până la consistența pastei. La amestecarea ei fină cu praful de carbonat de bariu acestea formează un mediu omogen. La descompunerea termică a amestecului se creează condiții favorabile pentru desfășurarea reacțiilor hidrotermice de formare a feritelor, deoarece practic complet se înlătură cea mai lentă etapă a difuziei componentelor prin stratul de produse ale reacției. Aceasta nu numai asigură decurgerea completă a reacției dintre componente, ci și scade temperatura de sinteză a feritelor. În final, se înlătură necesitatea operațiilor suplimentare de
- 50
- 55

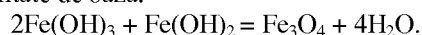
mărunțire, amestecare, omogenizare și măcinare a șarjei, respectiv se micșorează volumul de muncă, iar diminuarea temperaturii necesare pentru sinteza feritelor și desfășurarea procesului în regim izotermic continuu duce la micșorarea cheltuielilor energetice, deci la ieftinirea procesului.

- 5 În urma epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metale grele și a reacțiilor electrolice, electrozii de fier se dizolvă cu trecerea lor în stare ionică. În urma alcalinizării soluțiilor la electroliză în spațiul catodic al electroreactoarelor la prima etapă a procesului se formează hidroxizi ai metalelor Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , care în urma proceselor fazo-disperse și catalitice se transformă în ferite combinate cu structură spinel $\text{Me}_n\text{Fe}_{3-n}\text{O}_4$, unde
10 Me sunt metalele sus-menționate. Astfel de procese la etapa de formare a hidroxizilor în mediu apos decurg conform reacției generale:



- 15 Condițiile pentru astfel de reacții în procesele de purificare a apei pot fi diferite. Procesele menționate pot fi de câteva tipuri. În particular, acestea pot avea loc la epurarea apelor reziduale, încălzite până la $65...70^\circ\text{C}$ și mai mult sau la încălzirea sedimentelor formate după decantare. La temperatura menționată se distrug învelișurile coloidale ale structurilor hidroxidice, ceea ce creează posibilitatea interacțiunii între ele conform reacțiilor de mai sus.

- 20 O particularitate a acestui proces este faptul că la o temperatură mai mare de 65°C are loc interacțiunea hidroxizilor de fier(II) și fier(III) cu formarea magnetitei. Rezultatul sumar poate fi exprimat prin ecuația reacției dintre hidroxidul de fier (III) și hidroxidul de fier (II) în calitate de bază:



Acest proces include următoarele etape de formare a magnetitei:

- 25 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{OH}^-$,
 $2\text{FeOH}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOH}^{2+} + \text{O}^{2-}$,
 $\text{FeOH}^+ + 2\text{FeOH}^{2+} + \text{O}^{2-} \xrightarrow{\text{cat. Fe}_3\text{O}_4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}^+.$

- 30 Sarcina electrocinetică a particulelor de magnetită la $\text{pH} \geq 6,5$ este negativă. În legătură cu aceasta, pe suprafața lor se creează condiții pentru interacțiunea a două particule încărcate pozitiv, iar aceasta permite desfășurarea procesului la temperatura camerei.

- Avantajul acestei tehnologii sunt proprietățile deosebite ale precipitatelor, printre care și sedimentarea rapidă și deshidratarea lor până la consistența pastei, cu posibilitatea intensificării acestor procese datorită proprietăților feromagnetice. La amestecarea fină a pastei cu praful de carbonat de bariu se formează un mediu omogen. La prelucrarea termică a acestui
35 amestec în condiții izoterme la temperatura de 180°C are loc înlăturarea apei și, pe măsură ce temperatura se ridică până la $500...700^\circ\text{C}$, se creează condiții favorabile pentru decurgerea reacțiilor de formare a fazelor intermediare ale monoferitelor BaFe_2O_4 , a oxidului de fier Fe_2O_3 și a altor oxizi ai metalelor (MeO). La cea de-a doua etapă de încălzire, de la 700 la 900°C , are loc formarea hexaferitei de bariu $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (sau cu formula generală
40 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), care se finalizează la 900°C . Concomitent, au loc transformări structurale și ale altor compuși ai metalelor cu formarea feritelor pe baza unui șir întreg de oxizi și compuși intermediari cu conținut variabil, care formează soluții solide înlocuind unii ioni cu alții într-un interval larg al concentrațiilor fără încălcarea omogenității lor, care se caracterizează printr-o formulă chimică generală:

- 45
$$[(\text{Ba} + \text{Me})^{k+} \text{O}_k^{2-}]_{m/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n,$$

unde k este egal cu 2, m - în funcție de compoziție se modifică de la 1 până la 10, n - de la 6 până la 14, iar Me sunt cationii metalelor bivalente Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

- Hexaferita de bariu posedă o structură cristalină hexagonală, cu ansamblul necesar de proprietăți magnetice - fizice, fizico-chimice și tehnologice, o inducție remanentă înaltă.
50 Aceasta posedă caracteristici magnetice dure și stă la baza fabricării magneților permanenți cu utilizarea tehnologiei ceramice cunoscute, de exemplu, prin coacerea cu adăugarea caolinului la presarea articolelor. Astfel se obțin două tipuri de magneți permanenți: izotropici, prin presarea din ambele părți a amestecurilor de prafuri, și anizotropici, prin presarea din suspensie apoasă în prezența câmpului magnetic, aplicat de-a lungul sau perpendicular orientării presării.
55

În așa mod se asigură utilizarea sedimentelor feritizate, formate ca rezultat al epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metale grele. Prezența în componența lor, în

afară de fier, a cationilor metalelor – Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , duce la obținerea feritelor cu structură cristalină mixtă cu proprietăți magnetice îmbunătățite ale produsului finit.

Exemplu de realizare a invenției

Obținerea feritelor s-a efectuat prin utilizarea sedimentelor feritizate deshidratate până la consistența pastei, formate ca rezultat al epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metalelor grele, încălzite până la temperatura de $70^{\circ}C$, ce provin de la industria galvanică și conțin un amestec de structuri feritizate spinel complexe cu formula generală $Me_nFe_{3-n}O_4$, unde Me – fier, zinc, nichel și cupru în următoarea cantitate (recalculată la oxizi), respectiv: Fe_2O_3 – 35,5; ZnO – 3,6; NiO – 2,8; CuO – 2,1; restul – apă. Acest sediment în stare inițială fiind feromagnetic are forța coercitivă de 1200 Oe.

Apoi în masa dată a fost adăugat carbonatul de bariu în cantitate de 6,5 g pentru asigurarea raportului masic $Fe_2O_3 : BaO = 5 : 1$ și s-a amestecat fin în moara electromagnetice până la o masă omogenă. În baza analizei termoderivatografice a fost determinată temperatura optimă de ardere a probei amestecului dispers cu maximum exotermic la $890^{\circ}C$, care caracterizează transformările fazo-disperse ale amestecului reactant. De aceea prelucrarea cantității de bază a probei a fost efectuată în condiții izotermice, care în urma transformărilor de oxido-reducere și fazo-structurale au asigurat obținerea hexaferitei de bariu cu conținut stoechiometric $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ cu o cantitate neînsemnată de $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ și $CuFe_2O_4$.

A fost determinată forța coercitivă a probelor de ferite obținute în funcție de raportul $Fe_2O_3 : BaO$ și temperatura de feritizare. Această mărime reprezintă mărimea câmpului exterior demagnetizant, la care inducția magnetică a probei feromagnetice, magnetizată preliminar până la saturație, tinde spre zero. Conform acestei mărimi, materialele magnetice se clasifică în materiale magnetice moi și dure.

Rezultatele obținute au fost comparate cu cea mai apropiată soluție.

Tabel

Nr. d/o	Raportul $Fe_2O_3 : BaO$	Formula de structură a feritelor obținute	Temperatura de feritizare, $^{\circ}C$	Forța coercitivă, Oe
Conform invenției				
1	4,5 : 1	$2BaO \cdot nMeO \cdot 9Fe_2O_3$	850	2210
2	5 : 1	$BaO \cdot nMeO \cdot 5Fe_2O_3$	900	2290
3	5,5 : 1	$2BaO \cdot nMeO \cdot 11Fe_2O_3$	900	2470
4	6 : 1	$BaO \cdot nMeO \cdot 6Fe_2O_3$	900	2580
Conform celei mai apropiate soluții				
5	$BaO - 11,4 \dots 12,4\%$ mas.; nămol calcinat – restul		1200	2300

Cum urmează din rezultatele obținute, feritele conform invenției se deosebesc prin proprietăți feromagnetice înalte, valoarea forței coercitive a cărora la raportul oxizilor $Fe_2O_3 : BaO$ de (5...6):1 este de 2290...2580 Oe, ceea ce este mai mult decât la proba obținută conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Aceasta dovedește că feritele obținute sunt de tipul materialelor feromagnetice dure, care posedă magnetizare remanentă înaltă. Temperatura optimă de sinteză a feritelor este mai mică decât în cazul soluțiilor asemănătoare și feritele pot fi obținute din deșeuri, ceea ce ieftinește procesul de producere.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Москва, Металлургия, 1979, с. 88-91
2. Летюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Ленинград, Химия, 1983, с. 62-63
3. SU 1671408 A1 1991.08.23

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a feritelor, care constă în aceea că se amestecă un component cu conținut de fier cu carbonatul de bariu, după care se efectuează feritizarea cu magnetizarea ulterioară până la saturație, **caracterizat prin aceea că în calitate de component** cu conținut de fier se utilizează sedimentele feritizate deshidratate până la consistența pastei, formate ca rezultat al epurării electrochimice a apelor reziduale de ioni metalelor grele, care se amestecă cu carbonatul de bariu în raport masic, recalculat la oxizi $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{BaO}$ de $(5...6) : 1$, suplimentar se efectuează descompunerea amestecului obținut în condiții izotermice la $400...600^\circ\text{C}$ timp de $0,5...1$ ore, iar feritizarea se efectuează la temperatura de $800...900^\circ\text{C}$.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2010 0074	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.06.21	Raport de documentare internațională: ☐ da
(54) Titlul: Procedeu de obținere a feritelor	
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(51) (Int.Cl): Int.Cl: B22F 1/00 (2006.01) C01G 49/06 (2006.01) H01F 1/10 (2006.01) C04B 35/26 (2006.01) H01F 1/34 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	☒ satisface ☐ nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	
Note:	☒ satisface ☐ nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta): - 1993-2010 a) Int. Cl.: B22F 1/00 (2006.01) C01G 49/06 (2006.01) H01F 1/10 (2006.01) H01F 1/34 (2006.01) C04B 35/26 (2006.01) b) termeni caracteristici în limba română: “ferită de bariu”, “sedimentele apelor reziduale”, “nămol galvanic feritizat”, „sedimente feritizate” "Worldwide" (Espacenet): 1976-2010 a) Int. Cl.: B22F 1/00 (2006.01) C01G 49/06 (2006.01) H01F 1/10 (2006.01) H01F 1/34 (2006.01) C04B 35/26 (2006.01) b) termeni caracteristici în limba engleză: “barium ferrite”, “paste-like wastewater sediments”, “ferritized galvanic sludge” EA, CIS (Eapatis): 1997-2010 FIPS (RU): 1994-2010 SU: 1924-1993 a) Int. Cl.: B22F 1/00 (2006.01) C01G 49/06 (2006.01) H01F 1/10 (2006.01) H01F 1/34 (2006.01) C04B 35/26 (2006.01) b) termeni caracteristici în limba rusă: «феррит бария», «пастообразные осадки сточных вод», «ферритизированный гальваношлам»	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	
1.Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Москва. Металлургия, 1979, с. 88-91 2.Летюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Ленинград, Химия, 1983, с. 62-63	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 2406 G2 2004.03.31	1
A	US 5221323 A 1993.06.22	1
A	KR 20000040808 A 2000.07.05	1
A, D	Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Москва, Металлургия, 1979, с. 88-91	1
A, D	Летюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Ленинград, Химия, 1983, с. 62-63	1
A, D, C	SU 1671408 A1 1991.08.23	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general		T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur		E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie		D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare		C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
		& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate		L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2011.07.21		
Examinator LEVIȚCHI Svetlana		