



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 213 669

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 10 80
(21) PV 7022-80

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 01 G 49/06
// C 09 C 1/24

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu

HEJL VLASTIMIL ing., PŘEROV
ŠUBERT JAN ing. CSc.,
HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc., PRAHA
ŠVÁB MILAN ing., PŘEROV
BECHINĚ KAREL ing.,
ŠOLCOVÁ ALEXANDRA prom. chem.

ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA
MLČOCH ANTONÍN ing.,
DADÁK VOJTĚCH ing., PŘEROV
PODLÉZL PAVEL ing., JAROMĚŘICE U JEVÍČKA
PÁLFFY ALEXANDER ing., PŘEROV

(54) Způsob přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železité červeně

Vynález se dotýká oboru výroby anorganických pigmentů a řeší způsob přípravy čistého mikrokrystalického hematitu, který se používá jako zárodek pro krystalizaci přímo srážené železité červeně. Tento způsob je založen na oxidačním srážení síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace amoniakem nebo hydroxidem sodným a termální dehydrataci vzniklého lepidokrokity na krystalický hematit. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se oxidace roztoku síranu železnatého provede za konstantního pH v rozmezí hodnot 8 až 9, a získaný lepidokrokýt se přemění na hematitový zárodek ohřevem v roztoku síranu železnatého při 80 až 100 °C po dobu 0,1 až 6 hodin.

Vynález se týká způsobu přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železitě červeně oxidačním srážením síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace amoniakem nebo hydroxidem sodným za teplot 10 až 50 °C, a termální dehydratací vzniklého lepidokrokity na krystalický hematit.

Železitě červeně se vyrábějí oxidačním srážením roztoků síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace reakční směsi alkalickým činidlem, jako jsou alkalické hydroxidy nebo amoniak. Tento proces se zpravidla vede za teploty 90 až 95 °C při hodnotě pH zhruba 4, za přítomnosti zárodku podporujícího krystalizaci finálních částic pigmentu. Pro získání optimálních vlastností finálního pigmentu jsou fyzikální a chemické vlastnosti zárodku jedním z hlavních určujících činitelů.

Jako zárodky pro krystalizaci železitě červeně se používají méně stabilní oxidhydroxidy železitě (s výjimkou goethitu neboli α - FeOOH), zejména amortní hydroxid (U.S. pat. 2,620,261) nebo δ - FeOOH (NSR pat. 2,249,274). Krystalizační proces se rovněž vede ve dvou po sobě jdoucích fázích, kdy se na primární sráženině, vzniklé "divokou" krystalizací z roztoku, sráží sekundárně pigment o vhodné velikosti částic (U.S.pat. 2,716,595).

K přípravě zárodku, kterým je α Fe₂O₃ (hematit) o vysoké fázové čistotě, se rovněž používá lepidokrokrit (γ - FeOOH). Za podmínek přípravy železitě červeně však lepidokrokrit podléhá v roztocích síranu železnatého současně dehydrataci na hematit a transformaci na α - FeOOH (goethit), který je v reakční směsi zcela nežádoucí, poněvadž odchyľuje hlavní reakci jiným směrem (J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 1235 (1967)). K dosažení uspokojivých výsledků, tj. k získání fázově čistého α - Fe₂O₃, se při tomto způsobu přípravy zárodku používá náročná tlakové hydrotermická úprava (čs. autorské osvědčení č. 178 615).

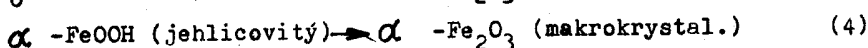
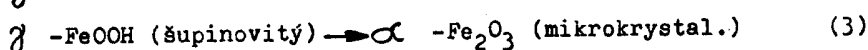
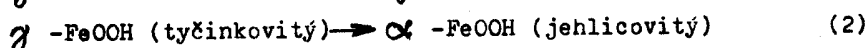
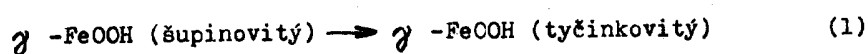
Systematickým výzkumem bylo zjištěno, že chování lepidokrokritu v zahřátých roztocích síranu železnatého závisí do značné míry na podmínkách, za kterých byl lepidokrokrit připraven oxidačním srážením roztoků síranu železnatého vzduchem při neutralizaci amoniakem.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železitě červeně, založený na oxidačním srážení síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace amoniakem nebo hydroxidem sodným za teplot 10 až 50 °C a následné termální dehydrataci vzniklého lepidokrokritu na krystalický hematit. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při němž se oxidace roztoku síranu železnatého provádí za konstantního pH v rozmezí hodnot 8 až 9, načež se získaný lepidokrokrit přemění na hematitový zárodek ohřevem v roztoku síranu železnatého při teplotě 80 až 100 °C po dobu 0,1 až 6 hodin. Pracovní postup může s výhodou zahrnovat další stupeň spočívající v tom, že získaný lepidokrokrit se před přeměnou na zárodek podrobí termické úpravě za normálního tlaku. Tato termická úprava se může provést buď ohřevem na vzduchu na teplotu 120 a 200 °C po dobu 1 až 6 hodin, nebo ohřevem v suspenzi ve vodě nebo v roztoku síranu amonného anebo sodného o koncentraci síranu 0,1 až 3 moly na 1 litr na teplotu od 95 °C až do teploty bodu varu soustavy po dobu 1 až 10 hodin.

Vynález je založen na poznatku, že chování lepidokrokritu, připraveného oxidačním srážením síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace amoniakem při teplotě 0 až 50 °C a pH v rozmezí 6 až 10 (čs.autorské osvědčení 195 784), při ohřevu v roztocích síranu že-

ležnatého závisí na tom, při jaké stabilizované hodnotě pH byla oxidace provedena. Vzor-
ky lepidokrokity, připravené při pH v uvedeném rozmezí nelze přitom rozlišit běžnými fy-
zikálně chemickými metodami. Podíl dehydratace lepidokrokity, tj. přeměny na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, na
celkové přeměně při ohřevu v roztoku síranu železnatého strmě stoupá od spodní hodnoty
pro lepidokrokity připravený při pH 6 po 100 %ní dehydrataci u lepidokrokity připraveného
při pH 8,5, načež opět strmě klesá. Preparáty lepidokrokity, připravené oxidačním sráže-
ním síranu železnatého systémem vzduch - amoniak při pH v těsném okolí 8,5 a teplotě 10
až 35 °C přecházejí v roztocích síranu železnatého za vyšších teplot výhradně na hematit,
a pouze takové vzorky jsou vhodné pro přípravu zárodků na železitou červen.

Bylo zjištěno, že současná transformace a dehydratace lepidokrokity v zahříváných
roztocích síranu železnatého zahrnuje nejméně čtyři reakce:



Reakce (1) a (3) jsou konkurenční, přičemž pouze reakcí (3) vzniká žádoucí produkt. Hema-
tit vzniklý reakcí (4) sice nezhoršuje fázovou čistotu, není však vhodný vzhledem k řádo-
vě vyšší velikosti částic. Kromě toho je reakce (4) značně pomalejší než reakce (2) a
v důsledku toho se goethit ve směsi hromadí. Výše popsanou přípravou lepidokrokity při
konstantním pH 8,5 lze ovlivnit průběh termální transformace ve prospěch žádoucí reakce
(3), přičemž tato transformace se uskuteční ohřevem v roztoku síranu železnatého na tep-
lotu 80 až 100 °C po dobu 0,1 až 6 hodin.

V praktické průmyslové aplikaci nelze obvykle přesně dodržet žádoucí parametry, ze-
jména pH, v dostatečně úzkém rozmezí. Pro dosažení standardních optimálních výsledků při
přípravě zárodku pro krystalizaci železité červeně může proto být účelné zařadit před
přeměnou lepidokrokity, získaného oxidací síranu železnatého, další stupeň, při němž do-
jde ke změně distribuce adsorbované (nestrukturní) vody v mikrokrystalech lepidokrokity,
což má za následek, že zahřev lepidokrokity v roztoku síranu železnatého vede selektiv-
ně k mikrokrystalickému hematitu. Tato předběžná úprava se provede buď zahříváním lepi-
dokrokity na vzduchu na 120 až 200 °C po dobu 1 až 6 hodin, nebo zahříváním lepidokro-
kitu ve vodné suspenzi na 95 až 100 °C po dobu 5 až 10 hodin, či jeho zahříváním v sus-
penzi v roztoku anorganických solí jako jsou roztoky síranu amonného nebo sodného o kon-
centraci 0,1 až 3 moly na 1 litr (například matečné louhy po přípravě lepidokrokity),
na 95 °C až do teploty bodu varu příslušného roztoku po dobu 1 až 6 hodin.

Popsaný způsob přípravy zaručuje vysokou fázovou čistotu krystalů $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ potlače-
ním vzniku ostatních nežádoucích oxidických sloučenin v reakční směsi, i jejich stejno-
rodost co do velikosti částic zárodků.

Vynález je v dalším textu ilustrován několika příklady provedení, které však nemají
znamenat omezení předmětu vynálezu.

Příklad 1

V nádobě o obsahu 1,5 litru bylo oxidací 1 litru roztoku síranu železnatého o kon-

centraci 1 mol/litr připraveno 88,5 g (1 mol) γ - oxidhydroxidu železitého (lepidokrokity) tak, že během uvádění vzduchu byla hodnota při roztoku automaticky upravována roztokem amoniaku na hodnotu $8,5 \pm 0,05$. Teplota reakční směsi byly v rozmezí 19 až 38 °C. Po vymizení železnatých iontů z reakční směsi byl obsah nádoby zahříván na 95 až 100 °C po dobu 6 hodin. Poté byla pevná fáze z reakční směsi odfiltrována a přenesena do reakční nádoby, obsahující 10 litrů roztoku síranu železnatého o koncentraci 90 g Fe/litr a směs byla zahřívána na 90 až 95 °C po dobu 2 hodin. Za intenzivního míchání pak byl při této teplotě uváděn po dalších 10 hodin vzduch za současné neutralizace prostředí 25 % roztokem amoniaku tak, aby se hodnota pH pohybovala v rozsahu 3,8 až 4,1. Po skončení reakce byla získána železitá červen, obsahující fázově velmi čistý α -oxid železitý (99,5 %).

Příklad 2

Podobně jako v příkladu 1 byl připraven lepidokrokity, avšak při pH v rozmezí 6,8 až 7,5. Ze směsi bylo izolováno a zvolna vysušeno zhruba 90 g pevné fáze. Po dalším zahřevu po dobu 4 hodin na 170 °C byl produkt použit jako zárodek pro krystalizaci přímo srážené železité červeně postupem jako v příkladu 1. Oxidačním srážením roztoku zelené skalice byla tentokrát získána červen, obsahující vedle hematitu pouze 0,7 % α -oxidhydroxidu železitého (goethitu) jako příměsi.

Příklad 3

Jako v příkladu 1 byl připraven 1 mol lepidokrokity, přičemž hodnota pH byla udržována v rozmezí $8,5 \pm 0,5$, který byl izolován, promyt a zahříván ve vodě při 100 °C po dobu 10 hodin. Po ochlazení na 80 °C bylo v reakční směsi rozpuštěno 1,5 molu síranu železnatého a směs byla zahřívána při teplotě 80 až 95 °C po dobu 3 hodin. Poté byla tato směs přepuštěna do 20litrového kotlíku obsahujícího 15 litrů roztoku zelené skalice s obsahem 88,5 g Fe/litr. Postupem jako v příkladu 1 byla reakční směs převedena na železitou červen, která po izolaci obsahovala pouze 0,3 % jiných oxidických sloučenin železa vedle hematitu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železité červeně, oxidačním srážením síranu železnatého vzduchem za současné neutralizace amoniakem nebo hydroxidem sodným za teplot 10 až 50 °C, a termální dehydratací vzniklého lepidokrokity na krystalický hematit, vyznačený tím, že se oxidace roztoku síranu železnatého provede za konstantního pH v rozmezí hodnot 8 až 9, načež se získaný lepidokrokity přemění na hematitový zárodek ohřevem v roztoku síranu železnatého při 80 až 100 °C po dobu 0,1 až 6 hodin.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že získaný lepidokrokity se před přeměnou na zárodek termicky upraví za normálního tlaku.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se termická úprava provede ohřevem na vzduchu na teplotu 120 až 200 °C po dobu 1 až 6 hodin.
4. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se termická úprava provede ohřevem v suspenzi ve vodě nebo v roztoku síranu amonného anebo sodného o koncentraci síranu 0,1

213 669

až 3 moly na 1 litr na teplotu od 95 °C až do teploty bodu varu soustavy po dobu 1 až 10 hodin.