



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 892 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 G 49/06

C 09 C 1/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 G / 338 740 2

(22) 15.03.90

(44) 14.08.91

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(72) Pfaff, Gerhard, Dr.; Schmidt, Frank; Dolzmann, Ruth; Nauber, Peter, Dr., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, O - 6900 Jena; VEB Kombinat Keramische Werke Hermsdorf, O - 1271 Hermsdorf, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von α -Fe₂O₃ (Hämatit)(55) Eisen(III)-oxid, α -Fe₂O₃; Hämatit; Goethit; photosensibilisierender Farbstoff; Photooxidation; Ferrite

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Fe₂O₃ (Hämatit). Für verschiedene industrielle Anwendungen, so für die Herstellung spezieller Ferrite, ist der Einsatz von hochwertigem α -Fe₂O₃ (Hämatit) in feindisperser Form und hoher Reinheit bei reproduzierbarer Qualität notwendig. Die Lösung dieser Forderung wird dadurch erreicht, das Eisen(III)-oxid über die Zwischenstufe Goethit (α -FeO(OH)) herzustellen, wobei zur Erzielung einer im Vergleich zur herkömmlichen Synthese um ein Mehrfaches besseren Raum-Zeit-Ausbeute bei gleichzeitiger Einhaltung der geforderten Eigenschaften ein photosensibilisierender Farbstoff vor der Oxidation zu Fe(III) zugesetzt wird und die Umsetzung unter Bestrahlung der Reaktionslösung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm verläuft (Photooxidation).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von α -Fe₂O₃ (Hämatit) hoher Dispersität und Reinheit mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute durch Fällung von Goethit (α -FeO(OH)) aus einer Eisen(II)-salzlösung durch Oxidation mit Luftsauerstoff im sauren pH-Bereich sowie Umsetzung des α -FeO(OH) zu Eisen(III)-oxid bei 400–900°C an der Luft, **gekennzeichnet**, daß vor der Fällung des Goethits ein Photosensibilisatorfarbstoff zugesetzt wird und die Oxidation mit Luftsauerstoff zu Fe(III) unter Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet**, daß als Sensibilisatorfarbstoffe Eosin, Bengalrosa, Methylenblau, Chlorophyll und chemisch ähnlich wirkende Verbindungen in einer Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l und 10^{-2} mol/l eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet**, daß die Reaktion in einem transparenten Reaktor unter Bestrahlung mit Licht von außen bzw. unter Nutzung von Lichtquellen geeigneter Wellenlängen, die im Innern des Reaktionsgefäßes installiert sind, abläuft.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet**, daß der eingesetzten Eisen(II)-salzlösung zusätzlich geringe Mengen einer oberflächenaktiven Substanz zur Verringerung von Agglomerationserscheinungen am α -FeO(OH) bzw. α -Fe₂O₃ zugesetzt werden oder daß dispergiermittelfreie Eisen(II)-sulfatlösungen zum Einsatz gelangen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Fe₂O₃ (Hämatit) hoher Dispersität und Reinheit mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute durch Fällung von Goethit (α -FeO(OH)) aus einer Eisen(II)-salzlösung durch Oxidation mit Luftsauerstoff im sauren pH-Bereich sowie Umsetzung des α -FeO(OH) zu Eisen(III)-oxid bei 400–900°C an der Luft. α -Fe₂O₃ wird in vielfältiger Weise industriell genutzt, so z. B. für Katalysatoren, als magnetisches Aufzeichnungsmaterial, als Farbpigment sowie als Ausgangssubstanz für die Produktion von Ferriten. Für letzteren Verwendungszweck ist das nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte α -Fe₂O₃ besonders günstig einsetzbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zu den wichtigsten Verfahren für die α -Fe₂O₃-Herstellung gehören die über die Zwischenstufe α -FeO(OH) verlaufenden. Prinzipiell unterscheidet man nach dem für die Fällung des Goethits gewählten pH-Bereich das basische Goethitverfahren (z. B. DE-OS 2949572 oder DDR WP 3118955), und das saure Goethitverfahren (z. B. DE-OS 3243868 A1 oder DDR WP 2945891). Bei beiden Varianten geht man von Eisen(II)-salzlösungen aus. Der Vorteil des sauren Verfahrens besteht darin, daß es weniger Beschränkungen hinsichtlich der Ausgangssubstanzen unterliegt, da die in den eingesetzten Eisen(II)-salzen vorliegenden Verunreinigungen bei der Reaktion praktisch nicht mitgeführt werden. Für das Verfahren können somit sogar in der Industrie anfallende Beizlaugabfällösungen (schwefelsaure FeSO₄-Lösungen) Verwendung finden. Wegen des geringeren Alkaliverbrauchs ist das saure Goethitverfahren ökonomischer als das basische Verfahren. Für das bei beiden Varianten auftretende Problem der Agglomeration bei der Fällung der Goethitpartikel ist speziell für das saure Goethitverfahren eine Lösung durch Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (Dispergiermitteln) gefunden worden, die solche Effekte weitgehend zurückdrängen (DDR WP 2945891). Auf diesem Weg hergestelltes α -Fe₂O₃ eignet sich in günstiger Weise für die Produktion hochwertiger Ferrite und anderer magnetischer Werkstoffe. Von großem Interesse bleibt jedoch die weitere Optimierung des sauren Goethitverfahrens zur Herstellung spezieller α -Fe₂O₃-Typen, vor allem bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, ein Verfahren mit großer Raum-Zeit-Ausbeute zur Herstellung von dispersem, hochreinem α -Eisen(III)-oxid zu schaffen. Das so dargestellte pulverförmige α -Fe₂O₃ mit definierten granulometrischen und optischen Eigenschaften soll für industrielle Anwendungen, vorzugsweise für die Synthese von Ferriten, geeignet sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein insbesondere bezüglich der granulometrischen sowie der optischen Eigenschaften reproduzierbares α -Fe₂O₃ höchster Reinheit über die Zwischenstufe α -FeO(OH) mit großer Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß vor der Fällung des Goethits ein Photosensibilisatorfarbstoff zugesetzt wird und die Oxidation mit Luftsauerstoff zu Fe(III) unter Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm erfolgt. Dabei geht man von einer Eisen(II)-salzlösung aus, der zur Agglomerationsverminderung günstiger Weise eine oberflächenaktive Substanz zugesetzt wird. Durch gleichzeitiges Zuführen von Luftsauerstoff und einer Base wird α -FeO(OH) als einheitliches Zwischenprodukt ausgefällt. Als Base kommen vorzugsweise Ammoniakgas, Ammoniakwasser bzw. Natronlauge zum Einsatz. Im Gegensatz zu bisher bekannten technischen Lösungen wird vor Beginn der Goethitfällung ein

Sensibilisatorfarbstoff in die Eisen(II)-salzlösung gegeben, und die Umsetzung erfolgt unter Bestrahlung der Lösung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm. Aus dem entstehenden Goethit großer Homogenität wird bei der Zersetzung ein homogenes Eisen(III)-oxid gebildet, das hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften gut reproduzierbar ist.

Der Zusatz eines Sensibilisatorfarbstoffs bei gleichzeitiger Bestrahlung der Reaktionslösung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm stellt eine neuartige technische Realisierung der Goethitfällung dar. Zwar sind farbstoffsensibilisierte Photoreaktionen aus der Synthesechemie bekannt (A. A. FRIMER, Chem. Rev. 79 [1979] 359), für die Synthese von anorganischen Oxiden und Hydroxiden jedoch wurde bisher keine Reaktion dieser Art beschrieben. Für den hier genannten Anwendungszweck können u. a. Eosin, Bengalrosa, Methylenblau, Chlorophyll und chemisch ähnlich wirkende Verbindungen als Photosensibilisatorfarbstoff in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis 10^{-2} mol/l eingesetzt werden. Als Reaktionsgefäße können Glasgefäße entsprechender Durchlässigkeit (z. B. Rasothermglas) oder Reaktoren, in die Lichtquellen geeigneter Wellenlängen installiert sind, genutzt werden.

Die Raum-Zeit-Ausbeute ist im Fall der beschriebenen Verfahrensweise um ein Mehrfaches günstiger als bei herkömmlicher Arbeitsweise. In der Regel läuft die Reaktion bei gleicher Ausbeute 4 bis 5 mal schneller ab. Der entstehende Goethit ist von großer Homogenität und läßt sich folglich in α -Fe₂O₃ mit reproduzierbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften überführen. Das α -Fe₂O₃ wird in disperser Form durch thermische Zersetzung des getrockneten Goethits im Bereich zwischen 400 und 900°C gewonnen. Das auf diese Weise erhaltene, sehr gut reproduzierbare Eisen(III)-oxid kann auf Grund seiner granulometrischen und analytischen Eigenschaften für die Herstellung von Ferriten und anderen magnetischen Werkstoffen mit höchsten Qualitätsanforderungen eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

2,2 kg FeSO₄ · 7H₂O werden unter Inertgasatmosphäre in 10 Liter destilliertem Wasser gelöst. Die Fe²⁺-Konzentration in dieser Lösung beträgt 0,79 mol/l (44,2 g/l). Danach erfolgt die Zugabe von 3,42 g eines Alkylsulfonates (Molmasse 342 g/mol) als Dispergiermittel, was einer Konzentration von 0,001 mol/l entspricht. Der Reaktionslösung werden weiterhin 5 g an Eosin zugesetzt (Konzentration ca. $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die Lösung wird in einem Reaktor, bestehend aus Rasothermglas überführt, der mit Rührer, Elektrode zur pH-Messung, Thermometer sowie zwei Gaseintrittsöffnungen versehen ist. Unter Beibehaltung der Inertgasatmosphäre wird die Reaktionslösung auf 75°C erwärmt. Während des Aufheizens und im Verlauf der Reaktion wird kräftig gerührt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 75°C wird der pH-Wert der Lösung auf 3,5 gebracht. Das geschieht, indem durch eine der Gaseintrittsöffnungen Ammoniakgas über die Lösung geleitet wird. Durch das ständige Rühren wird der Ammoniak von der Oberfläche her von der Lösung aufgenommen. In der Folge werden Sauerstoff- und Ammoniakgas gleichzeitig eingeleitet, wobei der Sauerstoff direkt in die Lösung geblasen wird. Die Regulierung der Gasströme erfolgt so, daß der pH-Wert der Reaktionslösung ständig 3,5 beträgt. Bereits von dem Zeitpunkt an, an dem der pH-Wert 3,5 erreicht hat, beginnt das Bestrahlen des Reaktionsgefäßes mit einer UV-Lampe von außen. Die Bestrahlung wird während der gesamten Zeit der folgenden Umsetzung aufrecht erhalten. Die einströmenden Gasströme betragen etwa 20 bis 35 l/h für Ammoniak und 70 bis 90 l/h für Sauerstoff. Die Umsetzung ist nach etwa 2 h vollständig abgelaufen (ohne Sensibilisatorfarbstoff und Bestrahlung erfolgt vollständige Reaktion erst nach 10 h). Der ausgefällte Goethit wird filtriert und mit destilliertem Wasser bis zur Sulfatfreiheit gewaschen. Danach wird er bei 110°C getrocknet. Anschließend erfolgt die thermische Umwandlung des Goethits 5 h bei 450°C und danach 3,5 h bei 800°C zu Eisen(III)-oxid. Die entstehenden α -Fe₂O₃-Partikel weisen ein sehr geringes Länge/Breite-Verhältnis auf, d. h., sie sind weitgehend abgerundet. Sie sind nur wenig agglomeriert. Eventuell auftretende Agglomerate lassen sich leicht bei den in der Technik üblichen Misch- und Mahlvorgängen zerstören. Die Ausbeute an α -Fe₂O₃ ist nahezu quantitativ. Die spezifische Oberfläche des Eisen(III)-oxids beträgt nach BET etwa 4 m²/g. Die elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrößen liegen zwischen 0,2 und 0,8 µm. Die Menge an Verunreinigungen ist extrem gering und wird im wesentlichen vom eingesetzten Eisen(II)-sulfat bestimmt.

Beispiel 2

2,2 kg FeSO₄ · 7H₂O werden unter Inertgasatmosphäre in 10 Liter destilliertem Wasser gelöst. Die Fe²⁺-Konzentration in dieser Lösung beträgt 0,79 mol/l (44,2 g/l). Der Lösung werden 3,42 g eines Alkylsulfonates (Molmasse 342 g/mol) als Dispergiermittel zugesetzt, was einer Konzentration von 0,001 mol/l entspricht. In die Reaktionslösung werden weiterhin 5 g Bengalrosa gegeben (Konzentration ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die Lösung wird in einem aus Rasothermglas bestehenden Reaktor überführt, der mit Rührer, Elektrode zur pH-Messung, Thermometer einer Gaseintrittsöffnung und einem Tropftrichter versehen ist. Unter Beibehaltung der Inertgasatmosphäre wird die Reaktionslösung auf 75°C erwärmt. Während des Aufheizens und im Verlauf der Reaktion wird kräftig gerührt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 75°C wird der pH-Wert der Lösung auf 3,5 gebracht. Das geschieht, indem durch den Tropftrichter Natronlauge der Konzentration 4 mol/l in die Lösung eingetropft wird. In der Folge werden Sauerstoff und Natronlauge gleichzeitig in die Lösung eingebracht. Die Regulierung erfolgt so, daß der pH-Wert der Reaktionslösung ständig 3,5 beträgt. Bereits vor dem Zeitpunkt an, an dem der pH-Wert 3,5 erreicht hat, beginnt das Bestrahlen des Reaktionsgefäßes mit einer UV-Lampe von außen. Die Bestrahlung wird während der gesamten Zeit der folgenden Umsetzung aufrechterhalten. Die einströmende Sauerstoffmenge beträgt etwa so 70 bis 90 l/h. Die Umsetzung ist nach etwa 2 h vollständig abgelaufen (ohne Sensibilisatorfarbstoff und Bestrahlung erfolgt vollständige Reaktion erst nach 10 h). Der ausgefällte Goethit wird filtriert und mit destilliertem Wasser bis zur Sulfatfreiheit gewaschen. Danach wird er bei 110°C getrocknet. Anschließend erfolgt die thermische Umwandlung des Goethits 5 h bei 450°C und danach 1,5 h bei 800°C zu Eisen(III)-oxid. Die entstehenden α -Fe₂O₃-Partikel weisen ein sehr geringes Länge/Breite-Verhältnis auf, d. h., sie sind weitgehend abgerundet. Sie sind nur wenig agglomeriert. Eventuell auftretende Agglomerate lassen sich leicht bei den in der Technik üblichen Misch- und Mahlvorgängen zerstören. Die Ausbeute an α -Fe₂O₃ ist nahezu quantitativ. Die spezifische Oberfläche des Eisen(III)-oxids beträgt nach BET etwa 8 m²/g. Die elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrößen liegen zwischen 0,2 und 0,7 µm. Die Menge an Verunreinigungen ist gering und wird im wesentlichen vom eingesetzten Eisen(II)-sulfat sowie von der Natronlauge bestimmt.

Beispiel 3

2,2 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden in 10 Liter destilliertem Wasser gelöst. Die Fe^{2+} -Konzentration in dieser Lösung beträgt 0,79 mol/l (44,2 g/l). Der Lösung werden 3,42 g eines Alkylsulfonates (Molmasse 342 g/mol) als Dispergiermittel zugesetzt, was einer Konzentration von 0,001 mol/l entspricht. In die Reaktionslösung werden weiterhin 5 g Eosin gegeben (Konzentration ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die Lösung wird in einem aus Rasothermglas bestehenden Reaktor überführt, der mit Rührer, Elektrode zur pH-Messung, Thermometer einer Gaseintrittsöffnung und einem Tropftrichter versehen ist. Die Reaktionslösung wird auf 75°C erwärmt. Während des Aufheizens und im Verlauf der Reaktion wird kräftig gerührt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 75°C wird der pH-Wert der Lösung auf 3,5 gebracht. Das geschieht, indem durch den Tropftrichter Natronlauge der Konzentration 4 mol/l in die Lösung eingetropft wird. In der Folge werden Luft und Natronlauge gleichzeitig in die Lösung eingebracht. Die Regulierung erfolgt so, daß der pH-Wert der Reaktionslösung ständig 3,5 beträgt. Bereits von dem Zeitpunkt an, an dem der pH-Wert 3,5 erreicht hat, beginnt das Bestrahlen des Reaktionsgefäßes mit einer UV-Lampe von außen. Die Bestrahlung wird während der gesamten Zeit der folgenden Umsetzung aufrechterhalten. Die einströmende Luftmenge beträgt etwa 70 bis 100 l/h. Die Umsetzung ist nach etwa 8 h vollständig abgelaufen (ohne Sensibilisatorfarbstoff und Bestrahlung erfolgt vollständige Reaktion erst nach 32 h). Der ausgefällte Goethit wird filtriert und mit destilliertem Wasser bis zur Sulfatfreiheit gewaschen. Danach wird er bei 110°C getrocknet. Anschließend erfolgt die thermische Umwandlung des Goethits 3 h bei 800°C zu Eisen(III)-oxid. Die entstehenden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel weisen ein sehr geringes Länge/Breite-Verhältnis auf, d. h., sie sind weitgehend abgerundet. Sie sind nur wenig agglomeriert. Eventuell auftretende Agglomerate lassen sich leicht bei den in der Technik üblichen Misch- und Mahlvorgängen zerstören. Die Ausbeute an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist nahezu quantitativ. Die spezifische Oberfläche des Eisen(III)-oxids beträgt nach BET etwa 7 m²/g. Die elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrößen liegen zwischen 0,2 und 0,9 µm. Die Menge an Verunreinigungen ist gering und wird im wesentlichen von eingesetztem Eisen(II)-sulfat sowie von der Natronlauge bestimmt.