

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

93 098

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.04.75 (P. 179309)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.03.76

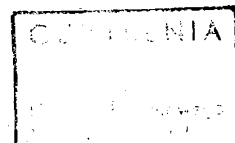
Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

MKP

C01g 49/06

Int. Cl³.

C01G 49/06



Twórcy wynalazku: Arkadiusz Matusiak, Małgorzata Buźniak, Wojciech Łukasik,
Janusz Mikołajczyk, Zygmunt Kowalski

Uprawniony z patentu : Filmowy Ośrodek Badawczo-Rozwojowy „Techfilm”,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania magnetycznego tlenku żelaza, przeznaczonego do wytwarzania nośników zapisu magnetycznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania magnetycznego tlenku żelaza przeznaczonego do wytwarzania nośników zapisu magnetycznego, zwłaszcza zaś nośników zapisu dźwięku.

Do wyrobu nośników zapisu magnetycznego stosuje się zwykle iglasty tlenek żelaza o kubicznej strukturze krystalograficznej, czyli tzw. gamma Fe_2O_3 , który po naniesieniu w zawiesinie z odpowiednimi środkami wiążącymi na folię podłożową poddawany jest orientacji. W odniesieniu do zapisu dźwięku przy niskich prędkościach przesuwu taśmy, jakie stosowane są np. w magnetofonach kasetowych, na nośnik magnetyczny nakładane są wysokie wymagania odnośnie koercji oraz stopnia orientacji iglastych cząstek wzdłuż długiej osi taśmy.

Magnetyczny tlenek żelaza gamma Fe_2O_3 wytwarza się przez odwadnianie, redukcję i kontrolowane utlenianie niemagnetycznego alfa FeOOH , w wyniku czego zachowany jest kształt oraz wielkość wyjściowych ziaren. Czynniki geometryczne kształtu igieł odgrywa podstawową rolę w zapewnieniu podniesionej koercji i poprawie stopnia orientacji cząstek magnetycznego gamma tlenku żelazowego. Zależy on od kształtu wyjściowego alfa FeOOH , a dalszy przerób musi być sterowany w taki sposób, aby zachować go w maksymalnym stopniu.

Parametry magnetyczne i elektroakustyczne gotowego nośnika zależą w znacznej mierze także od struktury wewnętrznej ziaren magnetycznego tlenku żelaza. W szczególności przy zapisie dźwięku występuje zjawisko przekopiowania sygnału, nader szkodliwe dla wysokiej jakości rejestracji dźwięku. Zjawisko to można wyeliminować względnie w znacznej mierze ograniczyć podnosząc temperaturę operacji jakim podawany jest wyjściowy alfa FeOOH .

Zmniejszenie efektu przekopiowania związane jest z równoczesnym obniżeniem koercji, pogorszeniem odstępu sygnału od szumu, a niejednokrotnie także z obniżeniem stopnia orientacji. Jak wynika z obserwacji w mikroskopie elektronowym powodowane jest to przez nadtapianie się ziaren w toku transformacji od alfa FeOOH do gamma Fe_2O_3 , pogarszanie się stosunku długości do szerokości igieł w wyniku płynięcia materiału, a w krańcowym przypadku nawet przez spiekanie się razem indywidualnych ziaren.

W odniesieniu do tlenków stosowanych do taśm do rejestracji dźwięku zjawisko to jest szczególnie krytyczne w przypadku iglastego gamma Fe_2O_3 o małych ziarnach. Stosowany jest on do taśm zapewniających

osiągnięcie wyjątkowo niskiego poziomu szumów, czyli tak zwanych taśm „low-noise”. Ziarna tego rodzaju otrzymywane są przez przerób żółcieni otrzymanej np. według opisów patentowych RfN 1176111 i 1592398. Obserwuje się przy tym korzystny wpływ jonów fosforanowych, które zapewne w znany sposób wpływają na wycofanie z procesu narastania jonów Fe^{3+} , poprzez ich kompleksowanie w środowisku kwaśnym.

Jednakże mimo stosowania w procesach otrzymywania alfa FeOOH używanego jako materiał wyjściowy do produkcji magnetycznego tlenku żelaza opisywanych ulepszeń w postaci wprowadzania jonów fosforanowych względnie zastąpienia żelaza w procesie narastania zarodników przez doprowadzanie roztworu soli żelazawej i czynnika wiążącego protony, nadal przy stosowaniu dogodnych technologicznie szybkich procesów narastania alfa FeOOH na zarodnikach i przerobie w wysokich temperaturach występują wyżej wspomniane niekorzystne zjawiska.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogodności. Stwierdzono, że magnetyczny tlenek żelaza nadający się do wytwarzania nośników zapisu magnetycznego, zwłaszcza zaś nośników zapisu dźwięku, w postaci igieł o długości poniżej $2\text{ }\mu\text{m}$ i przeciętnym stosunku długości do grubości wyższym niż 5:1, można wytwarzać przez odwodnienie, ewentualnie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę w zakresie 400°C – 800°C , redukcję i utlenianie do gamma Fe_2O_3 o zasadniczo zachowanym kształcie ziaren iglastego alfa FeOOH , otrzymanego przez utlenianie roztworu soli żelazawej za pomocą tlenu powietrza w obecności zarodników alfa FeOOH wytworzonych ewentualnie z dodatkiem jonów fosforanowych, przy użyciu alkalicznych środków strącających, charakteryzujące się tym, że otrzymywanie alfa FeOOH prowadzi się regulując stopniowo szybkość narastania na zarodnikach rosnącą od 0,2 do 20 g/l.godz., korzystnie od 2 do 12 g/l.godz., poprzez stopniowe zwiększanie szybkości dozowania alkalicznych środków strącających, w szczególności roztworu wodorotlenku sodowego od 0,18 do 18 g NaOH/l.godz., korzystnie od 1,8 do 10,8 g NaOH/l.godz., zaś nadmuchiwanie czynnika utleniającego reguluje się tak, aby utrzymać pH w zakresie 2,5–3,8.

Proces według wynalazku prowadzi się w ten sposób, że po znanym uzyskaniu zawiesiny zarodników alfa FeOOH , w wyniku strącenia części obecnych w roztworze soli żelazawej jonów Fe^{2+} ewentualnie w obecności jonów fosforanowych i utlenieniu otrzymanej zawiesiny $\text{Fe}/\text{OH}/2$ przy pomocy tlenu powietrza aż do spadku pH do około 3, w temperaturze otoczenia lub podwyższonej, proces otrzymywania alfa FeOOH prowadzi się przy pH 2,5–3,8 regulując stopniowo szybkość narastania proporcjonalnie do zwiększającej się masy i powierzchni zarodników. Pozwala to uzyskać wysoką przeciętną szybkość narastania na zarodnikach, stwarzając jednocześnie poprawione warunki wykształcania się struktury krystalograficznej alfa FeOOH .

Otrzymany sposobem według wynalazku alfa FeOOH można przerabiać w znany sposób na gamma Fe_2O_3 stosując wyższe temperatury odwadniania, względnie odwadnianie dwustopniowe z zastosowaniem temperatury w zakresie 400°C – 800°C w drugim etapie i uzyskując gamma Fe_2O_3 o ulepszonych właściwościach pod względem koercji, jak również łatwiej podlegający orientacji w trakcie wytwarzania taśm magnetycznych.

Wytwarzanie magnetycznego tlenku żelaza sposobem według wynalazku opisane jest w poniższych przykładach.

Przykład I. Do 30 l roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 142 g/l FeSO_4 , ogrzanego do temperatury około 50°C wprowadza się jednorazowo przy energicznym mieszaniu wlewając ciągłym strumieniem 4 l 7 n roztworu wodorotlenku sodowego, do którego dodano 10 ml stężonego kwasu fosforowego H_3PO_4 rozcieńczonego w 200 ml wody. Po wprowadzeniu roztworu wodorotlenku sodowego włącza się nadmuchiwanie powietrza w takiej ilości, aby przeprowadzić reakcję utleniania strąconego wodorotlenku żelazawego w ciągu 2 do 2,5 godziny. Koniec reakcji utleniania poznaje się po opadnięciu pH do około 3 i nabraniu przez zawiesinę jasnożółtej barwy. Temperatura zawiesiny podnosi się przy tym o ponad 10°C .

Zawiesinę otrzymaną w ten sposób zarodników ogrzewa się przy pracującym mieszadle i włączonym nadmuchu powietrza do 75°C i po osiągnięciu tej temperatury zaczyna się wkraplać 9,5 l 3 n roztworu wodorotlenku sodowego. Szybkość wkrapiania zwiększa się liniowo o 0,9 gNaOH/l.godz. w funkcji czasu poczynając od 1,8 gNaOH/l.godz. na początku prowadzenia procesu, w wyniku czego szybkość narastania rośnie liniowo o 1 g FeOOH /l.godz. w funkcji czasu poczynając od 2 g/l.godz. na początku prowadzenia procesu. Intensywność mieszania i napowietrzania reguluje się w taki sposób, aby w toku narastania alfa FeOOH na zarodnikach utrzymywać pH w zakresie od 3,0 do 3,8 przez okres odpowiadający strąceniu przynajmniej 80% jonów żelaza znajdujących się w roztworze. Pod koniec reakcji pH wzrasta do około 7, co odpowiada strąceniu całości jonów żelaza. Zawiesinę otrzymaną żółcieni— alfa FeOOH zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym do pH około 4, odsącza się na prasie filtracyjnej, przemywa a uzyskany placek suszy w temperaturze 105 – 120°C .

Żółcień przerabia się na gamma Fe_2O_3 w znany sposób przez odwodnienie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę 700°C przez okres 1/2 godziny, redukcję i utlenienie.

Otrzymany gamma Fe_2O_3 posiada następujące parametry:

$$I^{\text{Hc}} = 420 \text{ Oe}$$

$$B_r/\rho = 440 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

Przykład II. Do 30 l roztworu chlorku żelazawego o stężeniu 50 g/l FeCl_2 w temperaturze około 25°C wprowadza się przy energicznym mieszaniu 4 l roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 100 g/l. Po wprowadzeniu roztworu wodorotlenku włącza się nadmuchi powietrza przez bełkotkę w takiej ilości, aby przeprowadzić reakcję utleniania strąconego wodorotlenku żelazawego w ciągu 1–1,5 godziny. Koniec reakcji utleniania poznaje się po opadnięciu pH do około 3 i nabraniu przez zawieszinę jasnożółtej barwy.

Zawieszinę otrzymanych w ten sposób zarodników ogrzewa się do temperatury około 60°C przy pracującym mieszadle i włączonym nadmuchu powietrza, po czym zaczyna się wkraplać 8 litrów roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 50 g/l. Szybkość wkraplania wodorotlenku sodowego reguluje się w taki sposób, aby szybkość narastania alfa FeOOH na zarodnikach (odpowiadająca stechiometrycznie szybkości dozowania roztworu wodorotlenku sodowego) wyrażona w g/l godz. rosła w funkcji czasu proporcjonalnie do masy żółczeni obecnej w jednostce objętości zawiesziny, poczynając od 2 g/l godz. na początku prowadzenia procesu. Intensywność mieszania i nadmuchu powietrza reguluje się w taki sposób, aby w toku narastania alfa FeOOH na zarodnikach utrzymywać pH w zakresie od 3,0 do 3,8 przez okres odpowiadający strąceniu przynajmniej 80% jonów żelaza znajdujących się w roztworze. Pod koniec reakcji pH wzrasta do około 7, co odpowiada całkowitemu strąceniu jonów żelaza. Zawieszinę otrzymanej żółczeni – alfa FeOOH zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym do pH około 4, odsącza na prasie filtracyjnej, przemycza a uzyskany placek suszy w temperaturze 105–120°C.

Żółcień przerabia się w znany sposób przez odwodnienie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę 650°C przez okres 1 godziny, redukcję i utlenienie.

Otrzymany gamma Fe_2O_3 posiada następujące parametry:

$$I^{\text{Hc}} = 370 \text{ Oe}$$

$$B_r/\rho = 410 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

Przykład III. Do reaktora o pojemności 60 l zaopatrzonego w mieszadło turbinowe pracujące z prędkością 630 obr/min wprowadza się 30 l roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 142 g/l FeSO_4 o temperaturze około 25°C i dodaje się 15 ml kwasu fosforowego H_3PO_4 (gęstość 1,8). Po włączeniu mieszadła wprowadza się w ciągu około 3 min ciągłym strumieniem 4 l 7 n roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymaną zawieszinę wodorotlenku żelazawego podgrzewa się przy ciągłym mieszaniu do temperatury około 50°C, włączając jednocześnie nadmuchi powietrza w ilości 3000 l/godz. Po upływie około 2 godzin pH spada do wartości 2,8–3,0 i zawieszina przybiera jasnożółtą barwę.

Utrzymując intensywność napowietrzania 3000 l/godz. podnosi się temperaturę zawiesziny do 65–70°C i zaczyna wkraplać 10 l roztworu wodorotlenku sodowego zawierającego 1140 g NaOH, zwiększając szybkość wkraplania od 1,2 l w ciągu pierwszej godziny do 2,2 l w ciągu szóstej godziny, kiedy reakcja dobiega końca. Średnia szybkość narastania alfa FeOOH na zarodnikach wynosi ok. 4,5 g/l godz. pH w toku tego procesu utrzymuje się w zakresie 3,2–3,7.

Żółcień przerabia się w znany sposób przez odwodnienie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę 710°C przez 1/2 godziny, redukcję i utlenienie.

Otrzymany gamma Fe_2O_3 posiada następujące parametry:

$$I^{\text{Hc}} = 457 \text{ Oe}$$

$$B_r/\rho = 430 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

Przykład IV.

a/ Otrzymywanie zarodników. Do reaktora o pojemności 60 l zaopatrzonego w mieszadło turbinowe pracujące z prędkością 630 obr/min. wprowadza się 50 l roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 138 g/l FeSO_4 i wytrąca w temperaturze około 25°C część jonów Fe^{2+} dodając przy włączonym mieszadle ciągłym strumieniem roztwór wodorotlenku sodowego zawierający 960 g NaOH w 3,6 litra wody. Po włączeniu nadmuchu powietrza w ilości 200 l/godz. i przy pracującym mieszadle w ciągu 4 godzin otrzymuje się zawieszinę jasnożółtych zarodników w ilości około 19 g/l. pH przy końcu utleniania spada do około 3.

b/ Proces narastania. 18 l otrzymanych jak wyżej zarodników pozostawia się w reaktorze i ogrzewa do 60°C, dodając 15,6 l roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 138 g/l FeSO_4 . Po włączeniu nadmuchu 3000 l/godz. powietrza i mieszadła zaczyna się wkraplać 13 l roztworu wodorotlenku sodowego zawierającego 1950 g NaOH, zwiększając szybkość od 1,1 l w ciągu pierwszej godziny do 3,2 l w ciągu szóstej godziny, kiedy reakcja dobiega końca. pH nie przekraczało wartości 3,8, aż do około 1/2 godziny przed końcem reakcji, który poznawano po wzroście pH do około 7. Zawieszinę otrzymanej żółczeni – alfa FeOOH zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym do pH około 4, odsącza na prasie filtracyjnej, przemycza a uzyskany placek suszy w temperaturze 105–120°C.

Żółcień przerabia się w znany sposób przez odwodnienie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę 650°C przez okres 2 godzin, redukcję i utlenienie.

Otrzymany gamma Fe_2O_3 posiada następujące parametry:

$$I^H_c = 340 \text{ Oe}$$

$$B_r/\rho = 440 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$$

Podane przykłady nie ograniczają zakresu wynalazku, gdyż w zależności od objętości roboczej i rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów stosowanych do wytwarzania alfa FeOOH może ulegać pewnym modyfikacjom przebieg wzrostu szybkości narastania materiału na zarodnikach alfa FeOOH .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania magnetycznego tlenku żelaza przeznaczonego do wytwarzania nośników magnetycznego zapisu, zwłaszcza zaś nośników zapisu dźwięku, w postaci igieł o długości poniżej 2μ i przeciętnym stosunku długości do grubości wyższym niż 5:1, przez odwodnienie, ewentualnie w procesie dwustopniowym, przy czym w drugim etapie stosuje się temperaturę w zakresie 400–800°C, redukcję i utlenienie do gamma Fe_2O_3 o zasadniczo zachowanym kształcie ziaren iglastego alfa FeOOH , otrzymanego przez utlenienie roztworu soli żelazawej za pomocą tlenu powietrza w obecności zarodników alfa FeOOH wytworzonych ewentualnie z dodatkiem jonów fosforanowych, przy użyciu alkalicznych środków strącających, z n a m i e n n y t y m, że otrzymywanie alfa FeOOH prowadzi się regulując stopniowo szybkość narastania na zarodnikach rosnącą od 0,2 do 20 g/l.godz., korzystnie od 2 do 12 g/l.godz., poprzez stopniowe zwiększanie szybkości dozowania alkalicznych środków strącających, w szczególności roztworu wodorotlenku sodowego od 0,18 do 18 g NaOH/l.godz., korzystnie od 1,8 do 10,8 g NaOH/l.godz., zaś nadmuch czynnika utleniającego reguluje się tak, aby utrzymać pH w zakresie od 2,5 do 3,8.