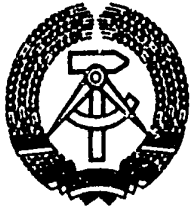


DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erz. gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 262 667 A1

4(51) C 09 C 1/24  
C 01 G 49/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 09 C / 303 869 0 | (22) | 17.08.87 | (44) | 07.12.88 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

|      |   |
|------|---|
| (71) | Institut für Energetik, Torgauer Straße 114, Leipzig, 7024, DD  |
| (72) | Weiß, Elke; Wunsch, Lutz, Dipl.-Chem.; Schuster, Herbert, Dr.-Ing.; Rentsch, Jörg, Dipl.-Chem.; Horstischer, Angelika, Dipl.-Chem.; Richter, Heinz; Neumann, Gerda; Ilian, Gerd, DD |

|      |  |
|------|--|
| (54) | Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxidrot-Pigmentes |
|------|--|

(55) Eisenoxidrot-Pigment, Eisenoxidhydratschlamm, Abprodukt, Kalk, Wasserreinigungsanlagen, Separierung, Entwässerung, Entkalkung, thermische Behandlung, Düngemittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidrot-Pigment aus Eisenoxidhydratschlamm, der mit Kalk zur Ausfällung gebracht und als Abprodukt derzeitig gespült wird. Dieses Pigment kann in der Farben- und Lack-, Bau-, Glas-, Keramik-, Plaste-, Papp-, Papier- und Tapetenindustrie als Farbstoff in reiner Form oder mit Verschnittmitteln versehen eingesetzt werden. Die Erfindung besteht in einem Verfahren, das durch Separierung, Entwässerung, Entkalkung und thermischer Behandlung von durch Kalk ausgefällten Eisenhydroxid- und/oder Eisenoxidhydratschlamm aus Wasserreinigungsanlagen bei Temperaturen von 600–900°C ein farbstarkes Pigment herstellt. In einer überraschenden Weise sind die so erhaltenen Produkte als Pigmente einsetzbar. Das bei der Entkalkung entstehende Produkt wird zu einem Düngemittel aufgearbeitet und/oder in der Human- und/oder Veterinärmedizin eingesetzt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

### Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxidrot-Pigment aus kalkhaltigen Eisenoxidhydrat- oder Eisenhydroxidabprodukten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Eisenoxidhydrat und/oder -hydroxid durch Kalk zur Ausfällung gebracht und durch Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und mit Komplexbildnern, vorzugsweise Imidodiessigsäure oder deren Derivate, wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze behandelt und das teilweise entwässerte Produkt in einem Temperaturbereich von 600-900°C, vorzugsweise 800°C behandelt und danach aufgemahlen und klassiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine thermische Entwässerung im Temperaturbereich von 100-200°C, vorzugsweise 110°C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pigment zur Einfärbung von Wasserfarben und Ölfarben, Kalksandstein, Beton, Mörtel, Keramik, Glas, Plaste, Elaste, Gummi, Pappe, Papier und Tapeten eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus den komplexen Calciumverbindungen calcium- und stickstoffhaltige Düngemittel hergestellt werden.
5. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Kaliumsalze der Komplexbildner eingesetzt werden und somit calcium-, stickstoff- und kaliumhaltige Düngemittel hergestellt werden.
6. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3, 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ammoniumsalze der Komplexbildner eingesetzt werden und somit calcium- und stickstoffhaltige Düngemittel hergestellt werden.
7. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3, 4, 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Düngemittel durch Kristallisation oder Ausfällung erhalten werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Anwendung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidrot-Pigment aus kalkhaltigen Eisenhydroxid- und/oder eisenoxidhydrathaltigen Abprodukten der Wasser- und/oder Abwasseraufbereitung, das in der Farben- und Lack-, Bau-, Glas-, Keramik-, Kunststoff-, Pappe-, Papier- und Gummiindustrie zur Einfärbung in reiner Form oder verschnitten eingesetzt werden soll.

Synthetische Eisenoxidpigmente zeigen einen reinen Farbton, große Farbstärke und eine hervorragende Deckfähigkeit. Sie sind licht-, luft- und alkalibeständig und gestatten zahlreiche Einsatzmöglichkeiten.

Eisen-III-oxide werden in großen Mengen als Pigmente bei der Herstellung von Gummi, Anstrichfarben, Papier, Linoleum und keramische Gegenstände verwendet. Die roten Eisenoxidfarben haben besondere Bedeutung in der Anstrichtechnik für Stahlkonstruktionen und für die Baustoff-Einfärbung (vergleiche Ullmanns-Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, Verlag Chemie Weinheim; Deerfield Beach, Florida, 4. Auflage Seite 690). Diese Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für das Eisenoxidrot-Pigment weist auf die ständig wachsende Bedeutung des Produktes hin. Durch die Erfindung ist es gelungen, ein Abprodukt in ein dringend benötigtes Finalprodukt umzuwandeln, das auf Grund seiner Farbwirkung und seinen hohen Gebrauchseigenschaften im breiten Maß der Wirtschaft zur Verfügung gestellt werden kann.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Großtechnisch wird Eisenoxidrot-Pigment aus Eisendrehspänen (Schrott) durch Umsatzreaktion mit Abfall-Salzsäure gewonnen. Die Reaktionslösung passiert Absatzbehälter zum Abscheiden für Graphit und hydrolysierte Chromverbindungen, verweilt zur Oxidation mit Natriumchlorat im essigsäurem Medium in sogenannten Oxidatoren, läuft über Dekantier- und Homogenisierungsbottiche und gelangt danach zum Vakuumdrehzellenfilter. Im Drehrohrföfen ( $T_{max} = 800^{\circ}C$ ) schließt sich der Trocken- und Glühprozeß an. Das geglühte Produkt kommt in eine Kühltrommel und von dort über Transportband zur Kugelmühle.

Die Herstellung des roten Pigmentes „Englischrot“ geschieht vorzugsweise durch Glühen von Alaun- oder Vitriolschlamm in Brennöfen (vergleiche Zerr und Rübenkamp Handbuch der Farbenfabrikation 1930, S. 178). Die unter dem Namen Englischrot zusammengefaßten Eisenoxidfarben kommen in zahlreichen Farbabstufungen in den Handel und sind billige, rote Anstrichfarben mit bedeutender Deckfähigkeit und großer Dauerhaftigkeit. Es kann sowohl auf Kalk oder Zement gestrichen werden. Da manchmal im Englischrot — je nach Herstellung — noch Säurereste sind, ist es kaum als Rostschutzmittel geeignet. Für Holz oder überhaupt nichtmetallische Werkstoffe wird es eingesetzt. Durch Glühen von Eisen-III-hydroxid direkt aus Eisensalzlösungen gefälltes Hydroxid ist zur Herstellung von  $Fe_2O_3$  als Farbe ungeeignet, weil es in harten, nicht deckenden Farben trocknet (vergleiche H. Wagner „Die Körperfarben“, Stuttgart 1928, S. 219). Die PS 87 258 (1895) beschreibt ein Verfahren, in dem  $Fe_2O_3 \times H_2O$  auf 170°C in Gegenwart von  $H_2O$  bei höheren Drücken erhitzt wird. Ähnlich das Verfahren, das die PS 298 926 (1927) beinhaltet — hier wird gefälltes  $Fe_2O_3 \times H_2O$  in Gegenwart von Wasser oder Salzlösung zwischen 100 und 150°C bei erhöhtem Druck oder wenig über Normaldruck erhitzt.

In der PS 305083 (1917) wird der bei der Enteisung von Grubenwasser sich abscheidende Oxidschlamm zunächst bis zum Aufklammern erwärmt und dann an der Luft noch einige Zeit weiter erhitzt.

In der PS 208599 wird ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Eisenoxiden nach dem Naßverfahren in Gegenwart von metallischen Eisen und/oder Eisenverbindungen im sauren oder basischen Medium angegeben. Das für die Durchführung der Reaktion erforderliche oxidierende Gas wird durch das an sich bekannte Umwälzprinzip mit Hilfe von Förderpumpen und Strahlapparaturen in das Medium eingebracht.

In der PS 1803637 wird die Herstellung von Eisenoxidpigmenten aus Eisen-Salzen mit Kalkmilch durch einen Oxidationsprozeß (Nitrobenzol und Einblasen von Luft) angegeben, in der PS 2029300 aus metallischem Eisen mit sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart von Eisen-II-salzen und in der PS 2220556 nimmt man eine Auslaugebehandlung von Rückständen aus der Zinkgewinnung vor. DE-PS 803360 zeigt, daß man aus Rotschlamm (Ausfällung des Eisenhydratoxides in stark alkalischem Medium) — Rotschlamm überwiegend in der Zusammensetzung 18% SiO<sub>2</sub>; 35% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 23% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3% TiO<sub>2</sub>; 13% Na<sub>2</sub>O — durch Trocknen und Glühen, nachfolgendem Abstrecken in Wasser, Filtrieren und Vermahlen ein Pigment herstellt.

Bereits früher wurden Untersuchungen durchgeführt, um aus eisenhaltigen Abprodukten Farbpigmente herzustellen. Folgende Abprodukte wurden getestet: Eisenschlamm, Lautmasse, Konverterstaub und Beizeisenoxid. Es wurde festgestellt, daß die erzielten Farbtöne nicht so intensiv waren, wie bei den synthetisch hergestellten Farbpigmenten, so daß diese Abprodukte den gestellten Forderungen nicht vollständig entsprachen (E. Bohlmann und W. Rahm, Baustoffindustrie 1986). Die meisten Untersuchungen ergaben, daß farbstarke Pigmente nur bei einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von mindestens 85% (TGL fordert > 90%) erreicht werden können. Aus diesem Grunde werden Produkte, die Abprodukte darstellen und mehr oder weniger stark Begleitelemente enthalten, von der Pigmentindustrie abgelehnt. Überraschenderweise wurde aber gefunden, daß das Eisenoxidhydrat, welches durch Luftwirkung zur Ausfällung gebracht und das Eisenoxidhydrat, welches in Deponiebecken längeren Lagerzeiten ausgesetzt wird, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte zwischen 88-98% aufweist. Die aus diesen Materialien hergestellten Pigmente zeigen, wie aus Gutachten der Farben- und Lackindustrie zu entnehmen ist, eine starke Farbtintensität mit ansprechendem Farbton.

#### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, aus einem kalkhaltigen Abprodukt ein farbstarke Pigment herzustellen und im Bereich der Grubenwasseraufbereitung eine abproduktfreie Technologie zu erreichen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus einem eisenoxidhydrat- und/oder eisenhydroxidhaltigen Abprodukt ein Pigment herzustellen, das in breitem Maße zur Einfärbung, unter gleichzeitiger Gewinnung eines hochwertigen Düngemittels, einsetzbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das vom Wasser bzw. Abwasser abgetrennte Eisenoxidhydrat mit einer komplexbildenden organischen Säure oder dem entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalz behandelt und nach Filtration der Rückstand einem Glühprozeß, im Temperaturbereich von 600-900°C, vorzugsweise 800°C in einem Drehrohfen, unterworfen wird. Das den Ofen verlassende Produkt wird aufgemahlen, vorzugsweise in Kugelmöhlen und anschließend fraktioniert. Das Filtrat wird als Flüssigdünger verwendet oder eingeeignet, vorzugsweise in einem Vakuumverdampfer, das entsprechende Calciumsalz des Komplexbildners kristallisiert aus. Nach dem Trocknen wird das Salz als Düngemittel eingesetzt. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das so erzeugte Produkt, im Gegensatz zu dem, welches nicht mit Komplexbildnern behandelt wurde, eine gelbbraune Färbung aufweist und sehr geringe Pigmenteigenschaften besitzt, eine rote Färbung aufweist und starke Farbeigenschaften besitzt und somit als Pigment in reinem Zustand oder verschnitten in breitem Maße einsetzbar ist.

Besondere Einsatzgebiete sind die Farben- und Lack-, Baustoff-, Keramik-, Plaste- und Elasteindustrie.

Das so gewonnene Düngemittel wird je nach Einsatz des Komplexbildners als Kalk-Stickstoff- oder Kali-Kalk-Stickstoff-Dünger eingesetzt. Je nach der Art des Komplexbildners werden Düngemittel folgender Zusammensetzung erhalten: 5-15% N, 5-25% Ca, 0-15% K. Das Düngemittel kann in flüssiger Form oder nach Kristallisation oder Ausfällung in fester Form eingesetzt werden.

Das Filtrat kann auch eingedampft werden. Nach Kristallisation des Calciumkomplexonates, vorzugsweise Salze der Ethylendiamintetraessigsäure, und Umkristallisation kann das reine Produkt in der Human- und/oder Veterinärmedizin Verwendung finden.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend an 3 Ausführungsbeispielen ausführlich erläutert werden.

##### (Ausführungsbeispiel 1)

5 kg Eisenoxidhydratschlamm mit einem Ca-Gehalt von 20% werden mit 100 l 9%iger Di-Natrium-Ethylendiamintetraessigsäure behandelt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand bei 800°C im Muffelofen geglüht und in einer Kugelmühle auf eine Feinheit < 40 µm gebracht. Die Calciumethylendiamintetraessigsäurelösung wurde eingedampft und der Rückstand zur Düngung eingesetzt.

Das gewonnene Pigment wird als Farbpigment in der Bauindustrie eingesetzt.

Für die Mörtelherstellung zum Sichtmuster kam folgendes Mischungsverhältnis zur Anwendung:

- 1 Masse-Teil Zement
- 3 Masse-Teile Mörtelsand 0/0,5
- 0,5 Masse-Teile Wasser

und 5% Pigmentzusatz entsprechend 0,05 Masse-Teile Pigment. Damit ergibt sich folgende geringste Grundsatzmenge: 50g Zement, 150g Mörtelsand 0/0,5, 25g Wasser und 2,5g Pigment. Die Farbwirkung ist gut, bei hoher Farbintensität wird ein schöner roter Farbton erhalten. Die bindemitteltechnischen Eigenschaften sind mit denen eines Standardpigmentes vergleichbar.

#### **Ausführungsbeispiel 2**

5kg Eisenoxidhydratschlamm mit einem Ca-Gehalt von 15% werden bei 20°C unter Rühren mit 94,8%iger Di-Natrium-Ethylendiamintetraessigsäurelösung behandelt.

Vom ungelösten Rückstand wird filtriert. Das Filtrat wird als Flüssigdünger eingesetzt, während der Niederschlag nach einem Auswaschprozeß mit Leitungswasser bei 105°C getrocknet und einem Glühprozeß bei 850°C unterzogen wird. Auf eine Feinheit < 40µm wird in einer Kugelmühle vermahlen.

Das hergestellte Pigment wird zum Einfärben von Betondachsteinen nach folgender Rezeptur eingesetzt:

- 33% Zement PZ 4/45
- 67% Feinsand
- W-Z-Wert: 0,4
- 3% Pigment (bezogen auf die Zementmenge)

Der Probekörper erhärtet unter Bedingungen des Raumklimas aus, der Farbton ist rot und zeigt eine hohe Farbstärke.

#### **Ausführungsbeispiel 3**

5kg Eisenoxidhydratschlamm, der Ca-Gehalt beträgt 12%, werden unter Rühren mit 75,18%iger Di-Natrium-Ethylendiamintetraessigsäurelösung versetzt. Der ungelöste Rückstand wird durch Filtration abgetrennt, bei 200°C getrocknet und bei 800°C im Muffelofen geglüht. Nach dem Vermahlen und Abtrennen von Bestandteilen > 40µm erfolgt der Einsatz als Versuchspigment in CPE-Grund und CPVC-Deckfarbe durch einen Betrieb der Farben- und Lackindustrie. Die Ergebnisse wurden als positiv eingeschätzt und der Einsatz empfohlen.

Die flüssige Phase kann als Düngemittel versprüht werden oder durch Verdampfen des Wassers als kristallines Produkt zum Einsatz kommen.