

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48366

12 m, 49/06

Kl. ~~12 n 2~~

MKP C 01 g 49/06

UKD

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.VI 1961 (P 96 743)

Pierwszeństwo: 19.IV 1961 Niemiecka
Republika Demokratyczna

Opublikowano: 29.VI.1964

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: inż. Friedrich Henneberger

Właściciel patentu: VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld, Bitterfeld (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania wysokogatunkowego tlenku żelaza z siarczanu żelaza

1

Znanych jest wiele sposobów wytwarzania tlenku żelaza. Większość tych sposobów odnosi się do wytwarzania tlenków żelaza stosowanych w specjalnej dziedzinie, na przykład do pigmentów, katalizatorów, magnetogramonośników, tworzyw ferrytowych itp.

Uwodniony tlenek żelaza (α - lub γ -FeOOH) jako pigment otrzymuje się z roztworów soli żelazawych przez dodatek alkali i wprowadzenia powietrza w podwyższonej temperaturze.

Następnie znane jest otrzymywanie magnetycznego tlenku żelaza, nadającego się jako magnetogramonośnik, przez strącanie z roztworów soli żelazawych za pomocą alkali przy dodatku określonej ilości środków utleniających.

Katalizatory, które zasadniczo składają się z tlenku żelaza, otrzymuje się według innego sposobu przez strącanie z roztworów soli żelazawych, za pomocą węglanu sodowego lub amonowego, przy czym wytrącony węglan żelazawy na powietrzu lub przy ogrzaniu łatwo przechodzi w uwodniony tlenek żelazowy.

Wszystkie przytoczone metody strąceniowe wskazują tę niedogodność, że trzeba stosować rozcieńczone roztwory, to znaczy ma się do czynienia z dużymi objętościami, potrzebne są substancje pomocnicze jako środki strącające, a strącane produkty

2

można uwolnić od roztworów reakcyjnych często tylko z dużym nakładem pracy lub niedokładnie.

Według innych znanych sposobów tlenki żelaza otrzymuje się przez termiczny rozkład związków żelaza. Nadają się do tego zwłaszcza sole żelaza kwasów organicznych, na przykład szczawian żelaza lub mrówczan żelaza, ponieważ rozkładają się one całkowicie już w stosunkowo niskich temperaturach. Tego rodzaju związki żelaza są jednakże kosztowne, a stosowanie ich opłaca się tylko dla specjalnych celów, na przykład do przeróbki na wysoko przenikliwe pyły żelazne.

Dalej wiadomo, że można wytworzyć tlenek żelaza nadający się do dalszej przeróbki dla magnetogramonośników, jeżeli sole żelaza zawierające siarkę ogrzewać w temperaturze 600° do 800° i rozkład przeprowadzić najkorzystniej do około 90%.

Według tego sposobu ogrzewać należy na przykład w ciągu 8 godzin, aby w temperaturze 650°C uzyskać rozkład siarczanu w 95%. Tego rodzaju sposób pracy jest nieekonomiczny z powodu dużego nakładu energii i potrzebnej dużej aparatury do prowadzenia reakcji. Poza tym tego rodzaju tlenek żelaza zawiera jeszcze 5% siarczanu, co przeszkadza przy wysokich wymaganiach stawianych tlenkom.

Wytwarzanie produktów praktycznie wolnych od siarczanu, drogą termicznego rozkładu siarczanu

żelazawego, wymaga temperatury powyżej 800°, jeżeli ma się przeprowadzić rozkład w krótkim, technicznie dogodnym czasie. Tak na przykład, w cienkich warstewkach o maksymalnej grubości 25 mm, w przestrzeni reakcyjnej ogrzewanej stopniowo do temperatury 600°C—950°C można przeprowadzić rozkład bezwodnego siarczanu żelazawego w ciągu 5—20 minut tak dalece, że powstaje tlenek żelaza o zawartości siarki poniżej 0,1%. Powstają przy tym jednak produkty, które wykazują już silny wzrost uziarnienia lub spadek aktywności. Po przeróbce na magnetogramonośniki otrzymuje się wskutek tego wyraźnie niekorzystne własności magnetyczne, tak samo zdolność o tworzenia ferrytów z 2-wartościowymi tlenkami metalu silnie się zmniejsza.

Obecnie stwierdzono, że wysokowartościowe tlenki żelaza można otrzymać przez termiczny rozkład siarczanu żelazawego w stosunkowo krótkim, a tym samym ekonomicznym czasie reakcji, wynoszącym około 25 minut, jeżeli uzyskany jako produkt odpadowy siarczan żelazawy zawierający wodę krystalizacyjną (siedmiowodzian) odwoźnić przez osuszenie do związku jednowodnego, zgranulować i poddać krótkotrwałemu, wynoszącemu około 25 minut termicznemu rozkładowi w komorze o temperaturze 800—900°C, prowadząc rozkład do około 80—95%, oraz uwalniając produkt rozkładu do rozpuszczalnych składników przez wylugowanie i wymywanie wodą.

Niespodziewanie udało się sposobem według wynalazku ekonomicznie wytworzyć wysokowartościowe tlenki żelaza, takie jakie dawniej przy całkowitym i długotrwałym rozkładzie w temperaturze 600—700°C, to jest w warunkach zupełnie nieekonomicznych.

Sposób według wynalazku posiada poza tym inne zalety. Mianowicie okazało się, że niespodziewane działanie powoduje proces wylugowywania wodą. Nie tylko umożliwia on usunięcie jeszcze nierozłożonego siarczanu żelaza, lecz także wywołuje wysoką aktywność i zdolność reakcyjną otrzymanego przy tym a tlenku żelaza. Poza tym okazało się, że przez wylugowanie wodą nie całkowicie rozłożonych składników tlenku żelaza — siarczanu żelaza, usuwa się dalece inne siarczany metali ciężkich, znajdujące się w produkcie wyjściowym jako zanieczyszczenia. Mianowicie w warunkach rozkładu według wynalazku nie rozkładają się one, jak siarczany żelaza na tlenek lub rozkładają się w bardzo małym stopniu i przy obróbce produktu rozkładu wodą — przechodzą do roztworu. Dzięki temu uzyskuje się, że tlenek żelaza otrzymany według wynalazku wykazuje większą czystość niżby można było oczekiwać po produkcie wyjściowym. Dalsze podniesienie czystości, jakie na przykład potrzebne jest dla specyficznych ferrytów można uzyskać w sposób prosty przez przekrystalizowanie wprowadzanego siarczanu żelaza z wody zwykłymi sposobami.

Dalej okazało się, że otrzymane sposobem według wynalazku, wysokowartościowe tlenki żelaza można pod względem właściwości fizycznych częściowo zmodyfikować i dostosować je do chwilowych potrzeb, jeżeli stopień rozkładu zmienia się w granicach od około 80 do 95%. Na przykład produkty,

które tylko w 80 — 85% zostały rozłożone nadają się zwłaszcza do dalszej przeróbki na magnetogramonośniki, podczas gdy nadający się dla ferrytów $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uzyskuje się przez rozkład do około 95%.

Okoliczność, że część siarczanu żelazawego pozostaje niewykorzystana nie ma ekonomicznego znaczenia z powodu jego niskiej ceny. Przy stosowaniu sposobu na skalę techniczną powstaje poza tym możliwość zastosowania do innych procesów chemicznych roztworów siarczanu żelaza otrzymywanych przy wymywaniu, i produktów tworzących się przy termicznym rozpadzie tlenków siarki (lotne bezwodniki kwasu siarkowego i siarkawego).

Przykład I. Siarczan żelazawy siedmiowodny, który na przykład otrzymywany jest jako produkt odpadowy przy wytrawianiu drutów, w stanie wilgotnym po odsączeniu wprowadza się do pieca obrotowego. Wsad prowadzony jest w przeciwnym kierunku gorącego powietrza o temperaturze około 80—200°C, przy czym z jednej strony następuje osuszenie jego związku jednowodnego, a z drugiej strony składniki pyłu poniżej około 0,3 mm tłoczone są prądem powietrza z powrotem do wilgotnego wprowadzanego materiału albo do komory pyłowej. Produkt wychodzący z pieca obrotowego przechodzi przez parę walców, w których ewentualne agregaty powyżej 3 mm zostają rozniecione. Rozkład termiczny tego materiału następuje w końcu pieca obrotowego, ogrzewanego elektrycznie z zewnątrz, przy czym do strefy grzejnej o długości około 2 m i temperaturze około 800° wprowadza się na godzinę 75 kg surowca, a odbiera 40 kg produktu. Czas trwania reakcji wynosi około 25 minut. Produkt rozłożony w 85%-ach wylugowuje się wodą ewentualnie przy ogrzewaniu do około 60°C oraz mieszaniu i po kilkakrotnych dekantacjach ługu macierzystego odsącza, przemycza i ewentualnie suszy.

Otrzymany w ten sposób tlenek żelaza zawiera 0,05% Mn w stosunku do zawartości żelaza, podczas gdy produkt wyjściowy zawierał 0,27% Mn w stosunku do zawartości Fe.

Otrzymany tlenek nadaje się zwłaszcza do dalszej przeróbki na magnetogramonośniki, jeżeli w temperaturze 350° do 400°C zredukować go wilgotnym wodorem do magnetytu i następnie w temperaturze 200 — 300° utlenić na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Pomiary magnetyczne dały następujące wyniki: Pozostałość magnetyczna przy 900 erstedach: 384 gaus. $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Koercja H_c : 333 erstedy.

Przykład II. Odpady siarczanu żelazawego rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem małej ilości kwasu siarkowego, w temperaturze 60°. Ten prawie nasycony roztwór sący się na gorąco, po czym przy powolnym oziębianiu w ciągu 4 godzin następuje krystalizacja. Przesącz stosuje się ponownie do rozpuszczania. Odsączony, wilgotny siarczan żelazawy siedmiowodny osusza się wstępnie w sposób podany w przykładzie I i granuluje. Rozkład termiczny następuje jak w przykładzie I, jednakże przy temperaturze pieca około 850°, przy czym uzyskuje się stopień rozkładu = 95%. Po wylugowaniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się 99,9%-owy tlenek żelaza (Fe_2O_3 + lotne zanieczyszczenia), który nadaje się zwłaszcza do wytwarzania ferrytów o wysokiej przenikliwości.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokogatunkowego tlenku żelaza z siarczanu żelazawego zawierającego wodę krystalizacyjną przez odwodnienie tego siarczanu, zgranulowanie i krótkotrwały rozkład termiczny

w komorze ogrzanej do temperatury 800 — 900°C, znamienny tym, że odwadnianie prowadzi się do uzyskania związku jednowodnego, a rozkład do około 80 — 95% i na koniec produkt rozkładu przez 5 wylugowanie i wymywanie wodą uwalnia się od rozpuszczalnych składników.