



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 670

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 10 80
(21) PV 7023-80

(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
ŠUBRT 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 železitě červeně.

Vynález se týká oboru výroby anorganických pigmentů a řeší způsob přípravy čistého mikrokrystallického hematitu, který se používá jako zárodek pro krystalizaci přímo srážené železitě červeně. Postup je založen na alkalickém srážení roztoků síranu železnatého, následovaném oxidací vzniklé železnaté sraženiny vzduchem za teplot 0 až 50 °C a termální dehydratací takto získaného lepidokrokritu na krystalický hematit. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se oxidace železnaté sraženiny provede po 5 až 60minutovém předmíchání v přítomnosti konstantního přebytku alkalického činidla, například amoniaku nebo hydroxidu sodného, v množství 0,05 až 50% počítáno na stechiometrii srážecí reakce.

Vynález se týká způsobu přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železitě červeně alkalickým srážením roztoků síranu železnatého, následovaným vzdušnou oxidací vzniklé železnaté sraženiny za teplot 0 až 50 °C a termální dehydratací takto získaného lepidokrokitu na krystalický hematit.

Železitě červeně lze vyrábět oxidačním srážením roztoků síranu železnatého vzduchem za současné úpravy kyselosti reakční směsi na hodnoty pH mezi 3 a 6 alkalickým činidlem, například amoniakem, hydroxidem sodným nebo kovovým železem. Tyto procesy se zpravidla vedou za teplot 90 až 95 °C, kdy oxidace probíhá při daném pH dostatečně rychle. Za takových podmínek obsahuje vylučující se pevná fáze kromě žádoucího červeného α -oxidu železnatého (hematitu) také žlutý α -oxidhydroxid železitý (goethit), jehož obsah významně snižuje kvalitu výsledného červeného pigmentu.

Pro zvýšení selektivity srážení se používá přídavku tzv. zárodku, což je látka, jejíž částice působí ve směsi jako krystalizační centra pro vylučující se pevnou fázi. Jako zárodky pro krystalizaci železitě červeně se používají všechny méně stabilní oxidhydroxidy železitě, s výjimkou goethitu neboli α -FeOOH, zejména amorfni hydroxid (U.S. pat. 2,620,261) nebo γ -FeOOH (NSR pat. 2,249,274). Krystalizační proces se rovněž vede ve dvou po sobě jdoucích fázích, kdy se na primární sraženině, vzniklé "divokou" krystalizací z roztoku, sráží sekundárně pigment o vhodné velikosti částic (U.S. pat. 2,716,595).

Nejvhodnějším zárodkem je čistý hematit (α -Fe₂O₃) s malou a jednotnou velikostí částic. Takový hematit však nelze připravit srážecí reakcí, ale je nutné k tomuto účelu použít vhodné transformační reakce méně stabilních kyslíkatých železitých sloučenin.

K přípravě hematitu o vysoké fázové čistotě se rovněž používá lepidokrokít (γ -FeOOH). Za podmínek přípravy železitě červeně však lepidokrokít podléhá v roztocích síranu železnatého současné dehydrataci na hematit a transformaci na goethit. (J.Inorg.Nucl.Chem. 29, (1967). K dosažení uspokojivých výsledků, tj. k získání čistého α -Fe₂O₃, se při tomto způsobu přípravy zárodku používá náročná tlaková hydrotermická úprava (čs. autorské ověření 178 615).

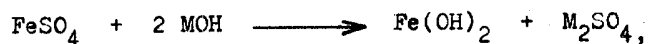
Systematickým výzkumem bylo zjištěno několik důležitých faktorů, které mají rozhodující vliv na chování lepidokrokitu v zahřátých roztocích síranu železnatého, tj. na způsob jeho přeměny na jiné oxidy anebo oxidhydroxidy železitě. Bylo zjištěno, že vzájemný poměr γ -oxidhydroxidu železnatého, α -oxidhydroxidu železnatého a α -oxidu železnatého v reakční směsi při zahřívání suspenze γ -FeOOH v roztocích síranu železnatého závisí na tom, za jakých podmínek byl γ -FeOOH získán, a jak byl poté termicky anebo hydrotermicky upravován. Rovněž bylo zjištěno, že rychlost přeměny γ -FeOOH na α -Fe₂O₃ je závislá na koncentraci iontů Fe²⁺ a SO₄²⁻ v reakčním prostředí. Zjištění této okolnosti zakládá mj. možnost připravovat zárodky o různé velikosti primárních částic a tím výrazně ovlivňovat velikost částic a tedy i odstín výsledné červeně v hlavní srážecí reakci.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železitě červeně alkalickým srážením roztoků síranu železnatého, následovaným vzdušnou oxidací vzniklé železnaté sraženiny za teplot 0 až 50 °C a termální dehydratací takto získaného lepidokrokitu na krystalický hematit. Podstata vynálezu spočívá v tom,

213 870

Že se oxidace železnaté sraženiny provede po 5 až 60 minutovém předmíchání v přítomnosti konstantního přebytku alkalického činidla, například amoniaku nebo hydroxidu sodného v množství 0,05 až 50 %, počítáno na stechiometrii srážecí reakce. Množství hematitu v produktu se zvýší, přidá-li se před oxidací železnaté sraženiny do reakční směsi lepidokrokit v množství 1 až 50 % na hmotnost sraženiny. Přitom je výhodné, provede-li se oxidace sraženiny rychlostí v rozmezí 5 až 35 g Fe/litr/hod. Fázovou čistotu výsledného produktu lze dále do značné míry ovlivnit tím, že se získaný lepidokrokit před přeměnou na zárodek termicky upraví ohřevem na 120 až 200 °C na vzduchu anebo ohřevem v suspenzi ve vodě, případně vodném roztoku síranu sodného anebo síranu amonného anebo síranu hořečnatého o koncentraci síranů 0,1 až 3 moly/litr na teplotu od 95 °C až do teploty bodu varu soustavy za normálního tlaku. Lepidokrokit se poté přemění na hematitový zárodek v roztoku síranu železnatého o koncentraci s výhodou v rozmezí od 0,05 do 2 molů síranu na 1 litr.

Předložený vynález je založen na poznatku, že chování lepidokrokitu, získaného ve dvou stupních vzdušnou oxidací sraženiny hydroxidu železnatého (přesněji tzv. green rustu o složení zhruba $\text{Fe}_{0,4}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,6}^{3+} \cdot (\text{OH})_2 \cdot (\text{SO}_4^{2-})_{0,15} \cdot \text{OH}_{0,3}^- \cdot n \text{H}_2\text{O}$) podle rovnic



kde M je alkalický kov nebo amonium, závisí při ohřevu v roztocích síranu železnatého značně na podmínkách jeho přípravy.

Poměr $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $\alpha\text{-FeOOH}$ v produktu takové přeměny je nejvyšší tehdy, byl-li lepidokrokit připraven tak, že oxidace železnaté sraženiny byla vedena za konstantního přebytku alkalického činidla v rozmezí 0,5 až 50 % počítáno na stechiometrii srážecí reakce.

Poměr $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $\alpha\text{-FeOOH}$ v produktu se dále zvýší, přidá-li se do reakční směsi před oxidací železnaté sraženiny γ -oxidhydroxid železitý (lepidokrokit) v množství 1 až 50 % na hmotnost sraženiny.

Fázovou čistotu a velikost částic lepidokrokitu lze ovlivnit rychlostí oxidace sraženiny. Příliš velká rychlost může vést až na goethit, příliš pomalá oxidace může poskytovat také magnetit (Fe_3O_4). Jako optimální byl nalezen takový reakční průběh, při kterém se v 1 litru reakční směsi zoxiduje za hodinu 5 až 35 g Fe.

Takto připravený lepidokrokit přechází na čistý, mikrokryсталický hematit v roztocích síranu železnatého za shora uvedených podmínek, byl-li předem termicky, případně hydrotermicky upraven. Takovou úpravou může být ohřev na 120 až 200 °C po dobu 1 až 6 hodin, anebo ohřev ve vodné suspenzi, případně v suspenzi v roztoku síranu amonného, sodného, případně hořečnatého o celkové koncentraci síranu 0,1 až 3 moly/litr na teplotu od 95 °C až do teploty bodu varu soustavy po dobu 1 až 10 hodin.

Rychlost přeměny takto připraveného lepidokrokitu na hematit, a tím i velikost částic zárodkového hematitu, lze za konstantní teploty řídit volbou koncentrace roztoku síranu železnatého, v němž se přeměna provádí. Vhodné rozmezí koncentrace roztoku železnatého z tohoto hlediska je od 0,05 do 2 molů FeSO_4 na 1 litr.

Postupem podle vynálezu lze dospět k velmi čistému mikrokrystalickému hematitu o přeměně zvolené jednotné velikosti částic, který je vhodný pro použití jako zárodek pro výrobu srážených železitých červení. Postup podle vynálezu se vyhýbá použití vyšších tlaků a neklade proto velké nároky na zařízení. Výsledný produkt zaručuje reprodukovatelnou výrobu červení s velmi nízkým obsahem cizích fází.

Podstata vynálezu je dále objasněna několika příklady jeho provedení, které však nemají znamenat omezení předmětu vynálezu.

Příklad 1

V nádobě s obsahem 2 litry byl z 1 litru síranu železnatého o koncentraci 1 mol/litr připraven 1 mol (88,5 g) lepidokrokity tak, že bylo nejprve za chlazení při 10 až 20 °C přidáno 2,1 molu amoniaku ve formě 25 % vodného roztoku (105 % stechiometrie), a po 30 minutách míchání byla sraženina oxidována vzduchem rychlostí 5 až 10 g Fe/litr.hod. Oranžový lepidokrokrit byl poté promyt, vysušen a zahříván v sušárně na 120 °C po dobu 10 hodin. Při přeměně v 0,1 molárním roztoku síranu železnatého při 95 °C poskytl čistý hematit o specifickém povrchu 38 m²/g po 2 hodinách ohřevu.

Příklad 2

Část lepidokrokity z přípravy popsané v příkladu 1 byla přeměněna na hematit při 95 °C v 2 M roztoku síranu železnatého a po 10 minutách ohřevu byl získán produkt o složení α -Fe₂O₃ a specifickém povrchu 50 m²/g.

Příklad 3

V nádobě o obsahu 2 litra byla z 1 litru roztoku síranu železnatého o koncentraci 1 mol/litr získána po přidávku 3 molů amoniaku (150 % stechiometrie) zelená sraženina, která byla oxidována v matečném louhu vzduchem rychlostí 30 až 35 g Fe/litr.hod při teplotě 20 až 25 °C. Získaný oranžový produkt byl pak promyt a zahříván v neutrálním roztoku, obsahujícím 1,88 molu síranu amonného a 0,12 molu síranu hořečnatého v 1 litru k varu po dobu 10 hodin. Po přeměně produktu na hematit při 95 °C a 0,1 molárním roztoku síranu železnatého bylo získáno 78,5 g hematitu o specifickém povrchu 52 m²/g.

Příklad 4

Lepidokrokrit připravený jako v příkladu 3 byl podroben zahřívání v sušárně na 200 °C po dobu 1 hodiny. Po přeměně na hematit způsobem jako v příkladu 3 byl získán produkt o specifickém povrchu 87 m²/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy zárodku pro krystalizaci přímo srážené železité červeně alkalickým srážením roztoků síranu železnatého, následovaným vzdušnou oxidací vzniklé železnaté sraženiny za teplot 0 až 50 °C a termální dehydratací takto získaného lepidokrokity na krystalický hematit, vyznačený tím, že se oxidace železnaté sraženiny provede po 5 až 60minutovém předmíchání v přítomnosti konstantního přebytku alkalického činidla, například amoniaku nebo hydroxidu sodného, v množství 0,05 až 50 % počítáno na stechiometrii srážecí reakce.

213 670

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se před oxidací sraženiny přidá do reakční směsi lepidokrokit v množství 1 až 50 % na hmotnost sraženiny.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se oxidace sraženiny vede rychlostí v rozmezí 5 až 35 g Fe.
4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačený tím, že se získaný lepidokrokit před přeměnou na zárodek termicky upraví ohřevem na 120 až 200 °C na vzduchu anebo ohřevem v suspenzi ve vodě, případně vodném roztoku síranu sodného anebo síranu amonného anebo síranu hořečnatého o celkové koncentraci síranů 0,1 až 3 moly na 1 litr, na teplotu od 95 °C až po teplotu bodu varu soustavy za normálního tlaku.
5. Způsob podle bodů 1, 2, 3 a 4, vyznačený tím, že se lepidokrokit přemění na hematitový zárodek v roztoku síranu železnatého o koncentraci v rozmezí od 0,05 do 2 molů síranu železnatého na 1 litr.