



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218204
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 49/06

(22) Přihlášeno 09 10 79
(21) (PV 6855-79)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc., ŠUBRT JAN ing. CSc., ZAPLETAL
VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA, MLČOCH ANTONÍN ing., PŘEROV,
PÁLFFY ALEXANDER ing., VOZOKANY

(54) Způsob výroby oxidu železitého krystalické modifikace α -Fe₂O₃

1

Vynález se týká způsobu výroby oxidu železitého krystalické modifikace α -Fe₂O₃ (hematitu) ve tvaru hexagonálních lamel. Tato krystalická modifikace hematitu je vhodným pigmentem pro antikoroziční nátěry s vysokou odolností proti povětrnostním vlivům.

Dosavadními zdroji destičkovitého hematitu, v literatuře obvykle označovaného „micaceous iron oxide“ (MIO), jsou jednak přírodní naleziště, například Waldenstein v Rakousku, jednak syntetický postup, popsáný například v britském patentu č. 1 333 788. Tento syntetický postup vychází ze síranu železnatého, který se oxiduje ve velmi koncentrovaném roztoku anorganickým oxidačním činidlem, jako je kyselina dusičná, chlorečnan sodný nebo dusičnan amonný v kyselém prostředí. Takto vzniklý roztok, v podstatě síran železitý a zbytku oxidantu, se smísí s velmi koncentrovaným roztokem alkalického hydroxidu, zpravidla hydroxidu sodného, a vzniklá kaše amorfního hydroxidu železitého se podrobí hydrotermální přeměně v autoklávu zahřevem na více než 135 °C, obvykle 200 °C. Tento postup umožňuje zpracovat po koncentraci odpadní produkty z močících lázní a z výroby titanové běloby a zpřístupňuje jinak dosti vzácný destičkovitý hematit. Má však některé nedo-

2

statky, zejména pokud se týká použitých oxidovadel a vznikajících odpadů, které jsou z hlediska ochrany životního prostředí velmi nežádoucí. Především samotná oxidace například síranu železnatého kyselinou dusičnou nebo chlorečnanem je podstatně nákladnější než například oxidace vzduchem, používaná při výrobě běžných železitých pigmentů Pennimanovým nebo Martinovým způsobem. Reakce je provázena vznikem obtížných odpadů (nitrozní plyny, případně směs chlornanů a chloridů), které je třeba likvidovat dalšími přídatnými procesy, přičemž vlastní reakční médium, koncentrovaný roztok hydroxidu, je třeba zbavit síranů, případně dusičnanů a chloridů z velmi agresivního, alkalického prostředí s velkou viskozitou, aby jej bylo možno alespoň zčásti vrátit do procesu.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podle vynálezu.

Bylo zjištěno a je podstatou předloženého vynálezu, že níže uvedeným postupem lze snadno převést na destičkovitý hematit nejen amorfní hydroxid železitý, ale i krystalicky definované oxidhydroxidy železité obecného vzorce FeOOH, jako jsou geothit (α -FeOOH), akaganeit (β -FeOOH), lepidokrokrit (γ -FeOOH) a δ -FeOOH.

Podstata způsobu výroby oxidu železitého

krystalické modifikace α -Fe₂O₃ ve tvaru hexagonálních lamel z oxidhydroxidů železitých vzorce FeOOH podle vynálezu spočívá v tom, že na oxidhydroxidy železité se při teplotách 150 až 350 °C působí alkalickým hydroxidem o koncentraci 2 až 20 molů na 1 litr.

Podstatou uvedeného procesu je na rozdíl od britského patentu č. 1 333 788 nikoli přeměna amorfni látky na krystalickou, nýbrž rekrytalizace jedné krystalické látky na jinou, tj. proces současně rozpouštění a dehydratace, přičemž teplota transformace závisí především na druhu výchozího oxidhydroxidu železa.

Při postupu podle vynálezu se oxidhydroxidy železité přeměňují na destičkovitou (slidovitou) formu hematitu zahřevem ve vodně-alkalickém prostředí s koncentrací alkalického hydroxidu od 2 do 20 molů/l při teplotách od 150 do 350 °C, při tlaku nasycených par nad roztokem. Výhodou postupu je, že po skončení hydrotermální přeměny se pevný produkt izoluje z kapalně reakční směsi běžnými separačními postupy a reakční médium je možno po úpravě koncentrace hydroxidu použít v další operaci.

Proti dosavadnímu způsobu výroby destičkovitého oxidu železitého má způsob podle vynálezu i další výhody. Především nevznikají žádné vedlejší produkty, které by znehodnocovaly reakční médium, které by bylo nutno odstraňovat, ani jiné, jež by unikaly do okolního prostředí.

Vzhledem k tomu, že výchozí látky obsahují pouze železo, kyslík a vodu, je rovněž možno pracovat s mnohem vyššími koncentracemi železa v objemové jednotce reakční směsi, což významně zvyšuje ekonomiku využití tlakového prostoru autoklávu a snižuje jednotkovou spotřebu energie.

Významnou předností je rovněž skutečnost, že v návaznosti na výrobu železitých pigmentů oxidací železnatých solí vzduchem lze postupem podle vynálezu zpracovat většinu méně kvalitních produktů či meziproduktů, které by jinak nemohly být realizovány na hodnotný výrobek.

V následujících příkladech je uvedeno několik z možných provedení postupu podle vynálezu.

Příklad 1

Do 2,5litrového autoklávu bylo vloženo 180 g geothitu (2 moly) a 480 g hydroxidu sodného (12 molů) a objem byl doplněn vodou na 1 litr. Autokláv byl s vloženou mí-

chací tyčí uzavřen a za stálé rotace ohřát na teplotu 280 až 300 °C. Po dvouhodinovém ohřevu byl ochlazen, otevřen a po dekantaci, promytí a vysušení bylo získáno 152 g modrofialového kysličníku železitého o složení 67,16 % Fe, 1,39 % H₂O a 0,13 % Na. Destičkovité lesklé krystalky měly průměr 15 až 20 μm a tloušťku menší než 1 μm.

Příklad 2

Do stejného autoklávu jako v příkladu 1 bylo vloženo 180 g lepidokrokritu a 600 g hydroxidu sodného a celkový objem byl doplněn vodou na 1 litr. Autokláv byl během 20 minut ohřát na teplotu 150 až 160 °C a po dvouhodinové výdrži ponechán vychladnout. Po otevření bylo po dekantaci, promytí a vysušení získáno 143,8 g tmavě fialových destičkovitých krystalků hematitu o složení 66,7 % Fe, 1,86 % H₂O a 0,24 % Na.

Příklad 3

Do stejného autoklávu jako v příkladu 1 bylo vloženo 89 g akaganeitu (β -FeOOH) a 320 g hydroxidu sodného. Objem suspenze byl doplněn vodou na 1 litr. Po ohřevu autoklávu jako v příkladu 2, s dvouhodinovou výdrží na 180 až 185 °C, bylo obvyklým způsobem izolováno 75,6 g tmavě fialového destičkovitého hematitu o složení 66,45 % Fe, 1,89 % H₂O a 0,14 % Na.

Příklad 4

Do stejného autoklávu jako v příkladu 1 bylo vloženo 45 g δ -FeOOH, připraveného oxidací hydroxidu železnatého peroxidem vodíku, a 100 g hydroxidu sodného v 0,25 l vody. Po dvouhodinovém ohřevu na 150 až 185 °C a izolaci bylo získáno 36,9 g fialového kysličníku železitého ve formě destičkovitých krystalků.

Příklad 5

K 1 litru zárodku na přímo sráženou červen, který obsahoval převážně γ -FeOOH (lepidokrokrit) a δ -FeOOH, bylo přidáno 480 g hydroxidu sodného a objem byl upraven na 1000 ml. Takto připravená směs byla v autoklávu ohřívána na 200 °C a ponechána zvolna vychladnout. Oxidhydroxidová směs se během operace zcela přeměnila na modrofialový kysličník železitý, který byl morfologicky obdobný preparátu z příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby oxidu železitého krystalické modifikace α -Fe₂O₃ ve tvaru hexagonálních lamel z oxidhydroxidů železitých vzorce FeOOH vyznačený tím, že na oxidhydro-

xidy železité se při teplotách 150 až 350 °C působí alkalickým hydroxidem o koncentraci 2 až 20 molů na 1 litr.