ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

УКРАЇНА **(19) UA** **(11) 90156** **(13) U**

(51) МПК
C01G 49/08 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 15467**
(22) Дата подання заявки: **30.12.2013**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **12.05.2014**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **12.05.2014, Бюл.№ 9**

(72) Винахідник(и):
Барсукова Ганна Володимирівна (UA),
Карпович Едуард Олександрович (UA),
Вакал Сергій Васильович (UA)
(73) Власник(и):
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СУМІШІ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ-ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА (ОГЗ) З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання суміші тонкодисперсних оксидів - гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями - $FeO \times Fe_2O_3$ шляхом нейтралізації пульпи солі заліза та її окиснення повітрям у лужному середовищі. Як вихідний компонент для отримання пульпи використовують сіль заліза $FeSO_4 \times H_2O$, здійснюють розбавлення її розчином сульфату амонію, одержану пульпу ділять навпіл, причому з однією частиною пульпи проводять нейтралізацію вільної сірчаної кислоти і частковий амоноліз, отриману суспензію окиснюють повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану, після чого до частково окисненої суспензії вводять другу частину пульпи, отриману вторинну суспензію, що містить іони Fe^{2+} та іони Fe^{3+}, доамонізовують до pH 8,1-8,5 та доокиснюють повітрям до утворення осаду з магнітними властивостями, який далі фільтрують та промивають від сульфат-іонів.

UA 90156 U

Корисна модель належить до хімічної промисловості як спосіб, який надає можливість отримати магнітну суміш оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) - $FeO \times Fe_2O_3$ для чорної металургії (стадія агломерації) та розчин сульфату амонію для одержання мінерального добрива.

У даний час використання магнетиту має широке застосування, який отримують сучасними засобами. Сьогодні магнетит знаходиться на одному рівні з біологічною клітиною, що дозволяє використовувати його у фармакології та медицині.

Відомий спосіб одержання магнетиту, який заснований на окисленні $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, за допомогою окиснених іонів (іонів галогенокислот та нітрит-іонів) [А.С. ФРГ № 2013617, кл. C01G49/02. Способ получения смешанного оксида железа, долго сохраняющего магнитные свойства. Опубл. 1980 г].

Недоліком цього способу є те, що відбувається часткове руйнування Fe_3O_4 внаслідок окисно-відновлювальних процесів.

Відомий спосіб отримання магнетиту, який пропонує проводити часткове окиснення травильного лугу пропусканням крізь нього повітря або кисню в суміші із газоподібним двоокисом азоту. Окиснену порцію розчину пропонується змішувати з неокисненою в співвідношенні $Fe^{2+}:Fe^{3+}=(1:2):(3:4)$. Змішаний розчин нейтралізують газоподібним аміаком до pH > 7,0, потім перемішують суспензію протягом 30 хвилин. Далі суспензію фільтрують, внаслідок чого отримують магнітний окис заліза і розчин сульфату амонію [Заявка Великобритании № 1132979, кл. C1A, (C01C, C01G). Способ получения магнетита из травильного щолока. Опубл. 30.11.65].

Відомий спосіб, який дозволяє отримати продукт з високим вмістом γ-Fe_2O_3. Рекомендовано до 10-40 %-го водного розчину $FeSO_4$ додавати газоподібний аміак в стехіометричній кількості (або при 20 %-му надлишку) і пропускати скрізь пульпу повітря. pH пульпи стає рівним 7. Після чого 2 години пропускають повітря. Отриману пульпу відстоюють 5 годин, потім фільтрують, промивають осад дистильованою водою до 60 °С. Промивання проводять до повної відсутності сульфат-іонів. Осад сушать при 110 °С і отримують γ-Fe_2O_3 з ефективними магнітними властивостями. В наведеному способі як окисник використовують тільки повітря [А.С. ПНР, № 67485, кл. 12 N 49/06 (CO1 G 49/06). Способ получения продукта с высоким содержанием γ-Fe_2O_3. Опубл. 20.03.73].

Недоліком цього способу є тривалість процесів окиснення заліза і визрівання осаду.

Відомий також спосіб отримання магнетиту, який базується на реакції окиснення заліза у лужному середовищі присутності нітрат- і перманганат-іонів. Відпрацьовані травильні розчини нейтралізують аміаком до pH 7-8 з подальшим окисненням $Fe(OH)_2$ при температурі 50-100 °С киснем повітря в присутності азотної кислоти або її солі і перманганат-іону, що забезпечує достатнє окиснення протягом 15-20 хвилин. Отриманий при цьому магнетит відокремлюють від розчину. Подальша технологія складається з промивання магнетиту, а також випарювання розчинів і кристалізація сульфату амонію [Ав. св. СССР, № 394318, кл. CO1 G 49/08, CO1 B 17/90. Опубл. 28.12.73].

Цей спосіб одержання магнетиту Fe_3O_4 у вигляді осаду є найближчим аналогом.

Недоліком цього способу є необхідність введення в технологію додаткового реагенту, а також невідомо куди в кінцевому результаті потрапляють нітрат-іони і як це відобразиться на якості сульфату амонію та сферу його використання.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення способу одержання суміші з магнітними властивостями шляхом введення нових операцій, що дозволяє здійснити ефективне розділення твердої фази суспензії від фільтрату, а отриману суміш можна буде використовувати в якості водопоглинаючої добавки в чорній металургії.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання суміші тонкодисперсних оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями - $FeO \times Fe_2O_3$ шляхом нейтралізації пульпи солі заліза та її окиснення повітрям у лужному середовищі, згідно з корисною моделлю як вихідний компонент для отримання пульпи використовують сіль заліза $FeSO_4 \times H_2O$, здійснюють розбавлення її розчином сульфату амонію, одержану пульпу ділять навпіл, причому з однією частиною пульпи проводять нейтралізацію вільної сірчаної кислоти і частковий амоноліз, отриману суспензію окиснюють повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану, після чого до частково окисненої суспензії вводять другу частину пульпи, отриману вторинну суспензію, що містить іони Fe^{2+} та іони Fe^{3+}, доамонізовують до pH 8,1-8,5 та доокиснюють повітрям до утворення осаду з магнітними властивостями, який далі фільтрують та промивають від сульфат-іонів.

Позитивний ефект корисної моделі полягає у тому, що завдяки амонізації пульпи солі заліза $FeSO_4 \times H_2O$ відбувається нейтралізація вільної сірчаної кислоти, якою на 24 % насичений розчин, а внаслідок окиснення його повітрям утворюється суспензія, співвідношення іонів Fe^{2+} і

Fe^{3+} в якій - 1:(0,3:1), що є необхідною вимогою для чорної металургії. Одночасна присутність іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в утвореній суспензії, які забезпечують її тверду фазу магнітними властивостями, та pH 8,1-8,5 дає можливість ефективного проведення процесу фільтрації, при якій чітко розділяються тверда фаза суспензії та фільтрат. Якщо 8,1<pH<8,5 середовища, то процесу утворення осаду не відбувається.

Спосіб здійснюють наступним чином:

Масу солі $FeSO_4 \times H_2O$, яка необхідна для отримання пульпи з необхідним відсотком, розбавляють у приготовленому розчині із сульфату амонію. Отриману пульпу ділять на дві рівні частини. З першою частиною вихідної пульпи проводять нейтралізацію вільної сірчаної кислоти та частковий амоноліз. Отриману суспензію частково окислюють повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану. У процесі окиснення pH суспензії знижується, тому до частково окисненої суспензії вводять другу частину вихідної пульпи. За рахунок надходження вільної сірчаної кислоти, залізо з твердої фази суспензії легко повертається в пульпу. Таким чином, формується вторинна суспензія, що містить як іони Fe^{2+}, так і іони Fe^{3+}. З отриманою вторинною суспензією проводять амоноліз до підвищення pH 8,-8,5 середовища, а потім окиснюють повітрям. При такій операції формується осад, який легко фільтрується, має складний речовинний склад (ОГЗ) та магнітні властивості. Після завершення синтезу і дозрівання кристалів ОГЗ фільтрують. Отриманий на цьому фільтраті маточник є розчин сульфату амонію. Відстояний розчин сульфату амонію передають на стадію переробки на гранульований сульфат амонію. Оскільки суміш ОГЗ має в складі сульфати, тому її передають на стадію відмивання. Відмивання від сульфатів проводять до трьох разів шляхом репульпації пульпи ОГЗ. Перші два відмивання проводять слабким розчином аміачної води, а третє - водою. Відмивання проводять до 0,5 % SO_4^-. Далі відмиту пасту сушать при температурі 105 °С та гранулюють у вигляд окатишів розміром 5-7 мм.

Приклад.

Одержання суміші передбачає 3 стадії:

1-а стадія: Масу солі $FeSO_4 \times H_2O$-230,8 г із розрахунку необхідної її концентрації 120 г/л та 24 % $H_2SO_{4\ вільн.}$ розбавляють у 10 % розчині сульфату амонію. Розчин 10 % сульфату амонію готують наступним чином: відбирають 100 г сульфату амонію (зважено чітко до четвертого знаку після коми на аналітичних вагах) та поміщають у скляний посуд ємністю 1 л. Потім до сульфату амонію додають 900 мл дистильованої води. Далі вже до 1 л приготовленого розчину сульфату амонію додають 230,8 г сульфату заліза. Отриману пульпу ділять навпіл. До першої частини пульпи (665,4 г) додають 90 мл амонійної води, при цьому інтенсивно перемішують за допомогою механічної мішалки. Відбувається нейтралізація вільної сірчаної кислоти та частковий амоноліз, при цьому pH середовища падає з 7-7,5 до 4-4,5 при температурі 50 °С. Потім проводять процес окиснення повітрям протягом 3-х годин. Утворюється частково окиснена суспензія. На першій стадії відношення $Fe^{2+}/ Fe_{аг} = 3,1/5,17=60$ %.

2-га стадія: для підвищення pH середовища до частково окисненої суспензії вводять другу частину пульпи (665,4 г) та додають 20 мл амонійної води. Відбувається амонізація суспензії. Після амонізації суспензії проводять окиснення повітрям протягом 1-ї години. При цьому pH не змінюється і дорівнює 8,1. Ознака завершення процесів окиснення та амонолізу є утворення осаду. На другій стадії відношення $Fe^{2+}/Fe_{заг.} = 4,64/5,3=87,5$ %.

3-я стадія: сформований осад фільтрують за допомогою фільтрувальної тканини (Арт. 56277) та вакуум-фільтра. Швидкість фільтрації 500 г осаду при температурі 40 °С дорівнює 43 с. Відфільтрований осад необхідно відмити від сульфат-іонів. Процес відмивання відбувається тричі і при температурі 40 °С. Для відмивання 100 г осаду беруть:

Перше відмивання - 150 мл води і 50 мл аміачної води протягом 30 с;

Друге відмивання - 45 мл води і 15 мл аміачної води протягом 25 с;

Третє відмивання - 35 мл води протягом 10 с.

Відмитий осад повинен мати такий хімічний склад:

$Fe_{заг}$-17,93 %, Fe^{3+}-10,83 %, $Fe^{3+}/Fe_{заг}$=60,43 %, $SO_{3заг}$-0,12 %, N-0,593 %, H_2O-22,05 %.

Одержані результати показали наявність іонів SO_4^- в межах норми (≤0,5 %), що дозволяє говорити про те, що дана суміш може бути використана в чорній металургії як водопоглинальна добавка на стадії підготовки вологого концентрату залізної руди перед грануляцією.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання суміші тонкодисперсних оксидів - гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями - $FeO \times Fe_2O_3$ шляхом нейтралізації пульпи солі заліза та її окиснення повітрям у лужному середовищі, який **відрізняється** тим, що як вихідний компонент для отримання пульпи

використовують сіль заліза $FeSO_4 \times H_2O$, здійснюють розбавлення її розчином сульфату амонію, одержану пульпу ділять навпіл, причому з однією частиною пульпи проводять нейтралізацію вільної сірчаної кислоти і частковий амоноліз, отриману суспензію окиснюють повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану, після чого до частково окисненої суспензії вводять другу частину пульпи, отриману вторинну суспензію, що містить іони Fe^{2+} та іони Fe^{3+}, доамонізовують до pH 8,1-8,5 та доокиснюють повітрям до утворення осаду з магнітними властивостями, який далі фільтрують та промивають від сульфат-іонів.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601