



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1030315 A

3(50) С 01 G 49/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

РДРК

(21) 3422406/23-26
(22) 17.02.82
(46) 23.07.83. Бюл. № 27
(72) Н.З.Костова, А.А.Соломко,
В.П.Ковтун, В.С.Дьяченко, П.Е.Аврам-
кин, Н.И.Харитоненко и М.А.Ходьков
(71) Шосткинское ордена Октябрьской
Революции производственное объеди-
нение "Свема" им. 50-летия СССР
(53) 661.872.2(088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 477944, кл.С 01 G 49/06, 31.05.73.
2. Авторское свидетельство СССР
по заявке № 2813426/23-26,
кл. С 01 G 49/06, 30.08.79 (прототип).

(54) (57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧА-
ТОЙ γ -ОКИСИ ЖЕЛЕЗА, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ,
включающий взаимодействие водных
растворов соли двухвалентного желе-
за и гидроокиси, окисление получен-
ной гидрозакиси железа, последователь-

ную обработку образовавшихся частиц
моногидрата окиси железа гидро-
окисью и поверхностно-активным ве-
ществом и последующую отмывку, обез-
воживание, восстановление и окисле-
ние моногидрата окиси железа, от-
личающийся тем, что, с
целью увеличения относительной час-
тотной характеристики магнитных но-
сителей за счет повышения однород-
ности продукта, окисление гидроза-
киси железа ведут при 26-30°C с рас-
ходом окислителя 0,0075-0,027 г-моль
 O_2 /л.ч до pH 4,8-5,3, а обработку
частиц моногидрата окиси железа гид-
роокисью осуществляют при расходе пос-
ледней 0,06-0,15 г-ион OH^- /л.ч.

2. Способ по п.1, отличаю-
щийся тем, что для окисления
гидрозакиси железа используют воздух.

3. Способ по пп. 1 и 2 отли-
чающийся тем, что отмывку
частиц моногидрата окиси железа ве-
дут до pH 6,8-7,2.

(19) SU (11) 1030315 A

Изобретение относится к технологии получения железоокисных магнитных материалов, используемых для изготовления магнитных носителей, и может найти применение в химико-фотографической промышленности.

Известен способ получения игольчатой γ -оксида железа для изготовления магнитных носителей, включающий взаимодействие водных растворов соли двухвалентного железа и аммиака, окисления полученной гидрозакисы железа кислородсодержащим газом, обработку образовавшихся частиц моногидрата окиси железа гидроокисью при pH 5,0-5,5, оканчивая процесс при pH 7,0-7,3, и последующую термообработку с получением игольчатой γ -оксида железа [1].

Однако указанный способ не позволяет получать γ -окись железа с высокими показателями магнитных свойств и магнитные носители, изготовленные на ее основе, имеют неудовлетворительные электроакустические показатели.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения игольчатой γ -оксида железа для изготовления магнитных носителей, включающий взаимодействие водных растворов соли двухвалентного железа и гидроокиси до получения суспензии гидрозакисы железа концентрации 20-80 г/л, окисление последней кислородсодержащим газом со скоростью 0,1-0,2 г-ион Fe(II)/л.ч при 0-24°C, последовательную обработку образовавшихся частиц моногидрата окиси железа гидроокисью при 20-60°C до pH 10-12 и ПАВ на основе жирной кислоты, отмывку при pH 8,0-9,5, восстановление при 430-650°C и окисление при 300-550°C моногидрата окиси железа [2].

Однако продукт, полученный известным способом, не обеспечивает достаточно высоких значений относительной частотной характеристики магнитных носителей (равной около 4 дБ) из-за неоднородности частиц γ -оксида железа по размеру, а следовательно, по коэрцитивной силе (26,4-30 кА/м).

Цель изобретения - увеличение относительной частотной характеристики магнитных носителей за счет повышения однородности продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения игольчатой γ -оксида железа для изготовления магнитных носителей, включающему взаимодействие водных растворов соли двухвалентного железа и гидроокиси, окисление полученной гидрозакисы железа, последовательную обработку образовавшихся частиц моногидрата окиси железа гидроокисью и поверхностно-активным веществом и последующую отмывку, обезвоживание, восстановление и окисление моногидрата окиси железа, окисление гидрозакисы железа ведут при 26-30°C с расходом окислителя 0,0075-0,027 г-моль O_2 /л.ч до pH 4,8-5,3, а обработку частиц моногидрата окиси железа гидроокисью осуществляют при расходе последней 0,06-0,15 г-ион OH^- /л.ч.

Кроме того, для окисления гидрозакисы железа используют воздух.

При этом отмывку частиц моногидрата окиси железа ведут до pH 6,8-7,2.

Способ осуществляют следующим образом.

В реактор синтеза с водным раствором соли двухвалентного железа приливают рассчитанное количество водного раствора гидроокиси, обеспечивающее осаждение в виде гидрата закисы железа 45-70% соли при концентрации суспензии 45-60 г/л. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при перемешивании, а затем вводят окислитель, например воздух, с расходом 0,0075-0,027 г-моль O_2 /л.ч, тем самым обеспечивают скорость окисления 0,03-0,09 г-ион Fe_2 /л.ч, и процесс ведут до pH 4,8-5,3 после чего проводят обработку частиц моногидрата окиси железа при 40-50°C раствором гидроокиси с расходом 0,06-0,15 г-ион OH^- /л.ч, обеспечивающем pH среды 5,0-5,5 и скорость роста кристаллов моногидрата окиси железа 1-18 Å/мин до исчезновения ионов Fe(II).

По окончании указанного процесса pH суспензии доводят до 7,5-8,5, температуру повышают до 55-65°C и, не прекращая перемешивания, в суспензию вводят подогретый до 80-90°C раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ), в качестве которого могут быть использованы, например, триметаноламиновые соли алкилфосфор-

ной кислоты с длиной углеродной цепи 7-18 углеродных атомов или аммонийные соли и соли щелочных металлов жирных кислот с длиной углеводородных цепей 6-18 углеродных атомов.

Раствор ПАВ добавляют в таком количестве, что вес чистого ПАВ составляет 2-4% от веса моногидрата окиси железа. Затем суспензию охлаждают, отжимают на фильтре, промывают полученную пасту моногидрата окиси железа обессоленной водой до pH 6,8-7,2, сушат при температуре не выше 80°C, порошок размалывают и подвергают термообработке для получения магнитной γ -окиси железа. Обезвоживание и восстановление проводят одновременно при 450-600°C в атмосфере продуктов термической диссоциации ПАВ и водорода до получения магнетита, окисление которого до γ -окиси железа проводят при 220-250°C в атмосфере окислительного агента. Полученный продукт может быть подвергнут уплотнению с целью улучшения диспергирования в ферролаке.

Предлагаемое ведение процесса окисления гидрозакисы железа при 26-30°C с расходом окислителя 0,0075-0,027 г-моль O_2 /л.ч до pH 4,8-5,3 и обработка моногидрата окиси железа гидроокисью при расходе последней 0,06-0,15 г-ион OH^- /л.ч имеет целью замедление процесса кристаллизации частиц моногидрата окиси железа для получения кристаллов, однородных по размеру и совершенных по внутренней структуре. В конечном продукте это проявляется в уменьшении коэффициента неоднородности частиц по полям намагничивания в уменьшении неоднородности по коэрцитивной силе, что обеспечивает в магнитных носителях улучшение относительной частотной характеристики.

Уменьшение температуры и pH процесса окисления гидрозакисы железа ниже 26°C и 4,8, соответственно, и увеличение расхода окислителя выше 0,027 г-моль O_2 /л.ч а также увеличение расхода гидроокиси выше 0,15 г-ион OH^- /л.ч при обработке частиц моногидрата окиси железа приводит к получению менее однородных кристаллов как по размеру, так и по внутренней структуре, к уменьшению относительной частотной характеристики магнитных носителей.

Напротив, увеличение температуры и pH процесса окисления гидрозакисы железа выше 30°C и 5,3, соответственно, и уменьшение расхода окислителя ниже 0,0075 г-моль O_2 /л.ч, а также уменьшение расхода гидроокиси ниже 0,06 г-ион OH^- /л.ч при обработке частиц моногидрата окиси железа приводит к формированию слишком крупных кристаллов, которые могут ломаться при дальнейшей переработке моногидрата окиси железа в γ -окись железа, увеличивая неоднородность кристаллов по размеру и ухудшая относительную частотную характеристику магнитных носителей.

Отмывка частиц моногидрата окиси железа до pH 6,8-7,2 обеспечивает наличие в порошке такого количества анионов (SO_4^{2-} , Cl и др.), которое необходимо для получения pH водной вытяжки готовой γ -окиси железа в пределах 4-6,, обеспечивающих хорошее сцепление частиц порошка с полимером в лаковой композиции в процессе отверждения. Отмывка до pH ниже 6,8 приводит к увеличению количества кислых ионов сверх необходимого в конечном продукте, что ведет к ухудшению электроакустических свойств, например коэффициента нелинейных искажений магнитных носителей. Отмывка до pH выше 7,2 приводит к значительному уменьшению количества кислых ионов в готовом продукте, что обуславливает плохое сцепление частиц порошка с полимером в процессе отверждения магнитного лака.

Пример 1. К 7200 л водного раствора сернокислого закисного железа с концентрацией 115 г/л добавляют при перемешивании 1140 л 10%-ного водного раствора гидроокиси аммония. Окисление суспензии гидрата закисы железа проводят со скоростью 0,03 г-ион $Fe_2(II)$ /л.ч при расходе окислителя 0,0075 г-моль O_2 /л.ч, что обеспечивается при перемешивании в реакторе со скоростной мешалкой турбинно-диффузионного типа при скорости вращения 250 об/мин за счет свободного захвата воздуха в течение 11 ч. Окисление заканчивают при pH 5,3 и 30°C, затем повышают температуру в реакторе до 50°C, после чего непрерывно приливают 10%-ный водный раствор аммиака со скоростью 3,8 л/мин в течение 12 ч при pH 5,0-5,5 что

обеспечивает скорость роста кристаллов 1 Å /мин. По окончании указанной обработки добавлением водного раствора аммиака доводят pH до 7,5, нагревают суспензию до 60°C, вводят 200 л водного раствора ПАВ - 10%-ного стеарата натрия, подогретого до 85°C, перемешивают в течение 1 ч, охлаждают суспензию при перемешивании до 30°C, фильтруют ее и промывают до pH промывной воды 6,8. Сушку пасты ведут в вакуум-сушилках при 80°C. После размолла порошок подвергают термообработке во вращающейся печи. Обезвоживание и восстановление проводят при 450°C в атмосфере продуктов разложения ПАВ и водорода, а окисление проводят в токе воздуха при 220°C.

Пример 2. Условия осуществления способа аналогичны примеру 1, но процесс окисления гидроакиси железа ведут при 26°C до pH 4,8 с расходом окислителя 0,027 г-моль O_2 /л.ч, что обеспечивает скорость окисления 0,09 г-ион Fe(II)/л.ч, обработку частиц моногидрата окиси железа гидро-

окисью аммония ведут при расходе последнего 0,15 г-ион OH^- /л.ч (скорость роста кристаллов составляет 18 Å /мин), в качестве ПАВ используют гексадецилфосфат триэтаноламина, кристаллы моногидрата окиси железа промывают до pH 7,2.

Пример 3. Условия осуществления способа аналогичны примеру 1, но процесс окисления ведут при 28°C до pH 5,0 с расходом окислителя 0,02 г-моль O_2 /л.ч, обеспечивающий скорость окисления 0,046 г-ион Fe(II)/л.ч, обработку частиц моногидрата окиси железа гидроокисью аммония ведут при расходе последнего 0,1 г-ион OH^- /л.ч (скорость роста кристаллов составляет 10 Å /мин), в качестве ПАВ используют додецилфосфат триэтаноламина, кристаллы моногидрата окиси железа промывают до pH 7,0.

Свойства образцов γ-окиси железа, полученной по предлагаемому и известному способам и свойства магнитных носителей, изготовленных с использованием этих продуктов, приведены в таблице.

Способ	Свойства порошка γ-окиси железа		Относительная частотная характеристика магнитного носителя, дБ
	коэрцитивная сила, кА/м	коэффициент неоднородности	
Предлагаемый			
по примеру 1	26,5	0,82	+ 0,6
по примеру 2	27,2	0,81	+ 0,8
по примеру 3	28,0	0,79	+ 1,0
Известный	26,4-30,0	0,85-0,97	-4,0

Как видно из таблицы, образцы, полученные по предлагаемому способу, и изготовленные из них магнитные носители имеют улучшенные значения относительной частотной характеристики за счет уменьшения коэффициента

неоднородности частиц по полям перемагничивания и неоднородности по коэрцитивной силе.

Изобретение позволяет повысить относительную частотную характеристику магнитных носителей до 0,6-1,0 дБ.

Составитель В. Попов

Редактор Г. Безвершенко

Техред М. Костик

Корректор В. Гирняк

Заказ 5097/25

Тираж 471

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4