



УКРАЇНА

(19) UA (11) 5277 (13) C1

(51) H 01 F 1/34, B 22 F 9/16, C 04 B 35/26

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФЕРИТОВИХ ПОРОШКІВ

1

(20) 94250573, 26.04.93

(21) 4904111/02

(22) 22.01.91, SU

(46) 28.12.94, Бюл. № 7-1

(56) 1. Авторское свидетельство СССР № 279818, кл. H 01 F 1/34, 1968

2. Выложенная заявка Японии № 62-91423, сборник 3(1)-20(348), 1987 (прототип).

(71) Всесоюзный научно-исследовательский институт реактивов и химически чистых материалов для электронной техники, UA

(72) Марковский Евгений Викторович, Кригер Г. Львович, Молосейна, Меламед Лилия Захаровна, Панько Георгий Федорович

2

(73) Научно-исследовательский институт реактивов и материалов для электронной техники, UA

(57) Способ получения ферритовых порошков, включающий осаждение гидроксидов ферритообразных компонентов из смеси их солей щелочным реагентом, остаривание полученного осадка в присутствии окисляющего агента, отмывку и сушку, отличающийся тем, что по крайней мере один из вступающих в реакцию компонентов берут в виде растворимого в воде твердого вещества

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения порошков для производства магнитной керамики на основе ферритов. Известен способ получения ферритовых порошков, заключающийся в том, что сначала осаждают окись железа из раствора его соли осадителем, затем полученный осадок смешивают с раствором гидратов окисей щелочных металлов, сушат и ферритизируют [1].

Наиболее близким к заявляемому способу по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения ферритовых порошков, включающий осаждение гидроксидов ферритообразующих компонентов из смеси их солей щелочным реагентом, остаривание полученного осадка в присутствии окисляющего агента, отмывку и сушку [2].

К недостаткам указанного способа можно отнести его трудоемкость, многостадийность, необходимость переработки больших количеств растворов. К тому же

требуются существенные энергетические затраты на подогрев растворов как на стадии их приготовления, так и при проведении процессов осаждения и получения ферритов.

Задачей изобретения является упрощение процесса и уменьшение энергозатрат.

Указанная задача решается тем, что в способе получения ферритовых порошков, включающем осаждение гидроксидов ферритообразующих компонентов из смеси их солей щелочным реагентом, остаривание полученного осадка в присутствии окисляющего агента, отмывку и сушку, по крайней мере один из вступающих в реакцию компонентов берут в виде растворимого в воде твердого вещества.

Изобретение осуществляется следующим образом.

Пример 1. В емкость засыпают 612,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 135,7 г $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 92,7 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь перемешивают, добавляют 382,5 г LiOH и снова перемешивают в течение 20-30 мин. После

(19) UA (11) 5277 (13) C1

этого в полученную сметанообразную пульпу вводят 250 г LiNO_3 и выдерживают при перемешивании в течение 2х часов при температуре 100°C .

Осадок промывают водой при Т:Ж = 1:35, сушат при температуре $120-150^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. В результате получают 250 г марганец-цинкового ферритового порошка шпинельной структуры с параметром решетки 8,41 Å и дисперсностью $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ). Данные по получению ферритового порошка с дисперсностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ) по прототипу приведены в таблице (пример 2).

П р и м е р 3. В реактор, снабженный водяной рубашкой, всыпают 2,45 кг сернокислого железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, вливают 1,36 л раствора марганца сернокислого с концентрацией 300 г/л MnSO_4 и 0,63 л раствора цинка сернокислого с концентрацией 317 г/л ZnSO_4 . Полученную смесь перемешивают 3-5 мин, а затем вводят осадитель, состоящий из 5,6 л NaOH с концентрацией 180 г/л и 1,4 л 25%-го раствора аммиака. Реакционную смесь перемешивают и выдерживают в течение 30 мин при температуре 55°C , после чего вводят окислитель — натрий азотнокислый в количестве 7,65 л с концентрацией 200 г/л NaNO_2 . Массу выдерживают при постоянном перемешивании при температуре 95°C в течение 1 часа. Осадок отделяют от маточника и промывают водой при Т:Ж = 1:30. Отмытый порошок сушат при температуре $120-150^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. В результате получают 1 кг порошка марганец-цинкового феррита шпинельной структуры с параметром решетки 8,42 Å и дисперсностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ).

Данные по получению ферритового порошка с дисперсностью $30-50 \text{ м}^2/\text{г}$ по прототипу и заявляемому способу приведены в таблице (примеры 4-6).

Как видно из представленных данных, предлагаемый способ позволяет достигнуть

поставленной цели и существенно упростить процесс, как за счет исключения стадии растворения отдельных солей и за счет уменьшения объемов используемого оборудования. Особенно существенный эффект достигается в случае необходимости получения Mn-Zn ферритов с удельной поверхностью $10-20 \text{ м}^2/\text{г}$ (примеры 1,2). При этом объем исходных реагентов уменьшается в 60 раз по сравнению с прототипом. Кроме того, полностью исчезает необходимость в стадии приготовления растворов солей исходных компонентов и растворов осадителя и окислителя.

В связи с резким снижением объемов очевидна экономия в затратах тепла $\sim 5,15 \cdot 10^{10}$ Дж на 1 т ферритового порошка.

Причем действительная экономия тепла примерно вдвое больше, поскольку в таблице не учтены затраты тепла на стадии приготовления растворов у прототипа.

Реализация заявляемого способа при получении Ni-Zn ферритов дает еще больший эффект (примеры 9,10). Выигрыш в объемах реагентов в этом случае составляет 250 раз, а затраты тепла уменьшаются на $3,08 \cdot 10^{11}$ Дж на 1 т ферритового порошка, причем остаются справедливыми вышеприведенные замечания об экономии энергии на стадии приготовления растворов.

Использование заявляемого способа позволяет получить по упрощенной схеме ферритовые порошки различных составов: литиевый феррит (примеры 11,12) магнетит (примеры 7,8). Во всех случаях наблюдается экономия энергозатрат и уменьшение реакционных объемов.

Таким образом, заявляемый метод позволяет существенно упростить процесс и получать ферритовые порошки заданного состава и необходимой дисперсности в минимальных реакционных объемах с минимальными энергетическими затратами.

Условия получения ферритовых порошков

№ № п/п	Состав феррита, мас. %	Реагирующие ком- поненты	Состоя- ние реа- гента	Осадитель		Окислитель		Дисперс- ность по- рошка, м ² /г (БЭТ)	Объем ре- агентов на 1 т феррито- вого по- рошка, м ³	Затраты тепла на нагрев раство- ров на 1 т фер- ритового порошка, Дж	Вид спо- соба
				Соедине- ние	Состоя- ние реа- гента	Соедине- ние	Состоя- ние реа- гента				
1	Fe ₂ O ₃ =71,0 MnO=19,0 ZnO=10,0	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnCl ₂ ·4H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	твердое твердое твердое Разбав- ленные растворы	LiOH	твердое Раствор	LiNO ₃	твердое Раствор	10,0	3,2	9,36·10 ⁸	По заяв- ляемому способу
2	—	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnSO ₄ ·5H ₂ O ZnSO ₄ ·6H ₂ O	19г/л 43г/л 40г/л	NaOH	30г/л	NaNO ₃	30г/л	12,0	179,1	5,25·10 ¹⁰	По прото- типу
3	—	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnSO ₄ ·5H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Твердое 300 г/л 317 г/л Растворы	NaOH + NH ₄ OH	Раствор 180 г/л 25%	NaNO ₂	Раствор 200 г/л Раствор	30,0	17,9	5,25·10 ⁹	По заяв- ляемому способу
4	—	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnSO ₄ ·5H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O	228г/л 300 г/л 317 г/л	NaOH	твердое	NaNO ₂	200 г/л	35,0	16,1	4,72·10 ⁹	По заяв- ляемому способу

ст

5277

6

Продолжение таблицы

№ № п/п	Состав феррита, мас. %	Реагирующие ком- поненты	Состоя- ние реа- гента	Осадитель		Окислитель		Дисперс- ность по- рошка, м ² /г (БЭТ)	Объем ре- агентов на 1 т феррито- вого по- рошка, м ³	Затраты тепла на нагрев раство- ров на 1 т фер- ритового порошка, Дж	Вид спо- соба
				Соедине- ние	Состоя- ние реа- гента	Соедине- ние	Состоя- ние реа- гента				
5	Fe ₂ O ₃ =71,0 MnO=19,0 ZnO=10,0	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnSO ₄ ·5H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Растворы 228 г/л 300 г/л 317 г/л	NaOH + NH ₄ OH	растворы	NaNO ₂	твердое	50,0	14,9	4,37·10 ⁹	По заяв- ляемому способу
6	—	FeSO ₄ ·7H ₂ O MnSO ₄ ·5H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Растворы 228 г/л 300 г/л 317 г/л Раствор	NaOH + NH ₄ OH	растворы	NaNO ₂	200г/л	50,0	22,56	6,26·10 ⁹	По прото- типу
7	Fe ₃ O ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	247 г/л	NH ₄ OH	раствор	воздух	газообр.	24,0	54,0	3,39·10 ⁹	По прото- типу
8	Fe ₃ O ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Твердое	NH ₄ OH	раствор	NH ₄ NO ₃	твердое	25,0	6,46	9,47·10 ⁸	По заявляе- мому спо- собу

Продолжение таблицы

№ № п/п	Состав феррита, мас. %	Реагирующие компоненты	Состояние реагента	Осадитель		Окислитель		Дисперсность порошка, м ² /г (БЭТ)	Объем реагентов на 1 т ферритового порошка, м ³	Затраты тепла на нагрев растворов на 1 т ферритового порошка, Дж	Вид способа
				Соединение	Состояние реагента	Соединение	Состояние реагента				
9	NiO-14,12 ZnO-18,8 Fe ₂ O ₃ -57,0,8	NiCl ₂ ·6H ₂ O ZnCl ₂ FeCl ₂	Растворы 1,5 г/л 1,5 г/л 0,2 г/л	CH ₃ COONa	раствор	NaNO ₂	раствор	20	2107,7	3,10 10 ¹¹	По прототипу
10	—	NiSO ₄ ·7H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O FeCl ₃ ·7H ₂ O FeCl ₃ ·6H ₂ O	Твердое Твердое Твердое	NaOH	растворы	NH ₄ NO ₃	твердое	18,0	8,54	2,5·10 ⁹	По заявляемому способу
11	Fe ₂ O ₃ -96,39 LiO ₂ -3,61	LiOH	растворы	NH ₄ OH	раствор	-	-	27,0	84,7	1,95 10 ¹⁰	По прототипу
12	—	FeCl ₃ ·7H ₂ O LiOH	твердое твердое	LiOH	твердое	-	-	25,0	3,43	9,8 10 ⁸	По заявляемому способу

Приведенные в таблице затраты тепла необходимы для нагрева эквивалентного количества воды. Поскольку теплоемкость растворов близка к теплоемкости воды (1,19 кДж/кг К при 25°C), а теплоемкость твердых солей в 3-10 раз ниже, указанные в таблице значения могут рассматриваться как предельные величины, а действительный выигрыш в энергетических затратах будет более значительным.

Упорядник Л.Меламед	Техред М.Моргентал	Коректор О.Козоріз
---------------------	--------------------	--------------------

Замовлення 602

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8
--

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101