

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245453 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437851**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.21 BUP 47/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.05 WUP 32/2024**

(51) MKP:

**C01B 17/96** (2006.01)

**C09C 1/22** (2006.01)

**C01G 49/14** (2006.01)

**C01G 1/10** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KAMILA SPLINTER, Niekoľńczyca, PL  
ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, Kościno, PL  
AGNIESZKA WOJCIECHOWSKA,  
Nowa Dąbrowa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania pigmentów żelazowych**

**PL 245453 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentów żelazowych z odpadu po produkcji bieli tytanowej metoda siarczanową, zdeponowanego na składowisku. Zdeponowany na składowisku odpad różni się od świeżej soli otrzymywanej w instalacji bieli tytanowej. Sól po latach składowania, ma inne właściwości niż sól zielona bezpośrednio po operacji krystalizacji w procesie produkcji bieli tytanowej. W procesie składowania jony żelaza(II) łatwo ulegają utlenieniu, pod wpływem powietrza atmosferycznego, do jonów żelaza(III). Oprócz tego zachodzą jeszcze inne reakcje pomiędzy reaktywnymi składnikami odpadu.

Głównym składnikiem czerwieni żelazowych jest tlenek żelaza(III) zwany hematytem, który w zależności od stopnia rozdrobnienia oraz uwodnienia może przebierać różną barwę od krwistoczerwonej do ciemnoczerwonej. Czerwień żelazową można otrzymać metodą kalcynacji siarczanu żelaza(II), żółcieni żelazowej, utleniania żelaza(II) do żelaza(III) oraz innymi.

Znane są metody otrzymywania pigmentów żelazowych do produkcji których wykorzystywany jest odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) po produkcji bieli tytanowej. Opis wynalazku CN102583575A prezentuje metodę wytwarzania czerwonego pigmentu żelazowego przy użyciu siarczanu(VI) żelaza(II) z produkcji bieli tytanowej. Rozwiązanie obejmuje usunięcie zanieczyszczeń z odpadowego siarczanu żelaza, następnie utlenianie roztworu siarczanu żelaza do uzyskania czarnego osadu tlenku żelaza(II). Osad jest filtrowany a następnie placek filtracyjny jest przemywany wodą, suszony i kruszony, aby na końcu zostać poddany kalcynacji w temperaturze 600–750°C w czasie 45–60 minut. Otrzymany w ten sposób czerwony pigment charakteryzuje się jasnym kolorem i połyskiem, dużą siłą barwienia oraz wysoką liczbą olejową i dyspergowalnością. Opis wynalazku CN104016418A omawia metodę syntezy czarnego pigmentu żelazowego z odpadowego siarczanu żelaza. Rozwiązanie obejmuje usuwanie zanieczyszczeń z soli oraz rozcieńczenie roztworu soli do stężenia 10–15%. Następnie do roztworu wprowadzany jest tlen lub powietrze jako czynnik utleniający. Reakcja przebiega w pH z przedziału 3–6 i w temperaturze 20–30°C do momentu zmiany barwy roztworu na żółtą. Następnie do roztworu wprowadzany jest amoniak (pH roztworu 9,5; temp. 70–90°C) i przy ciągłym wprowadzaniu tlenu lub powietrza przez 5–6 godzin prowadzona jest reakcja. Czarny osad tlenku żelaza jest filtrowany, przemywany i suszony. Zaletą procesu są niskie koszty i relatywnie krótki czas reakcji. W opisie wynalazku CN104445429A opisana jest metoda otrzymywania czerwonego pigmentu żelazowego z wykorzystaniem procesu hydrotermalnego oraz żużla po procesie wypalania pirytu. Proces ten obejmuje reakcję kwasu siarkowego z żużlem pirytowym, trwającą 2–6 godzin w temperaturze 110–120°C. Do otrzymanego roztworu dodawany jest stopniowo nadtlenek wodoru oraz roztwór amoniaku do osiągnięcia właściwego pH. Wytrącony wodorotlenek żelaza(III) oraz wodorotlenek żelaza(II) są przemywane, filtrowane i suszone przez 4–6 godzin w temperaturze 110–120°C w celu uzyskania czerwonego pigmentu. Opis wynalazku CN111233047A ujawnia metodę wytwarzania poliferycznego siarczanu z odpadów z produkcji diotlenku tytanu. Proces zakłada mieszanie siarczanu żelaza oraz siedmiowodnego siarczanu żelaza, a następnie oddanie co najmniej jednego ze składników spośród: wody dejonizowanej, pohydrolitycznego kwasu siarkowego i ługu macierzystego monohydratu siarczanu żelaza(II) w celu podwyższenia zawartości żelaza w układzie reakcyjnym powyżej 11%. Stosunek kwasu siarkowego do żelaza wynosi 0,2–0,4. Następnie do środowiska reakcji dodawany jest silny utleniacz (niezdefiniowany). Po zakończeniu reakcji uzyskuje się polimeryczny siarczan.

Opis zgłoszenia wynalazku CN101767837A dotyczy usuwania tytanu z półproduktu produkcji bieli tytanowej metoda siarczanową. W opisie jest informacją, że po takim usunięciu tytanu pozostałości mogą zostać wykorzystane do produkcji pigmentu, jednakże opis nie ujawnia sposobu otrzymywania pigmentu. Opis zgłoszeniowy wynalazku CN102583575A ujawnia sposób otrzymywania pigmentu-czerwieni żelazowej z odpadów z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową. Sposób zawiera następujące kroki: usuwanie zanieczyszczeń z odpadowego produktu metody siarczanowej, utlenianie i filtrowanie do otrzymania placka filtracyjnego, mycie, suszenie i mielenie placka filtracyjnego, a następnie kalcynację w temperaturze 600–750°C przez czas 45–60 minut. Opis wynalazku CN100503743C ujawnia metodę produkcji pigmentu czarnego, czyli magnetytu z odpadów poprodukcyjnych bieli tytanowej. Metoda zawiera kroki: rozpuszczanie odpadów, ogrzewanie parą, powolne dodawanie proszku węglanu wapnia do uzyskania pH na poziomie 3–5, wygrzewanie, oczyszczanie lub filtrowanie, neutralizowanie do pH na poziomie 7–10. W kolejnych krokach osad zawierający pigment myje się, filtruje, suszy i rozdrabnia. Opis zgłoszenia wynalazku CN102020319A ujawnia otrzymywanie czarnego pigmentu z odpadów po produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową. Metoda zawiera kroki: przygotowanie roztworu chlorku żelaza w reakcji

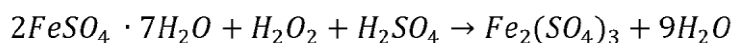
odpadu z produkcji bieli tytanowej z chlorkiem wapnia, neutralizacja wodą amoniakalną lub amoniakiem gazowym, następnie utlenianiu, myciu i suszeniu. Opis zgłoszeniowy wynalazku DE2721013A ujawnia sposób wytwarzania czarnego pigmentu, w którym wodny roztwór siarczanu żelaza(II) o początkowej temperaturze co najmniej 600°C miesza się z wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego lub amoniaku do uzyskania pH w zakresie pomiędzy 8,5 a 10,0, a następnie utlenia się do osadzania czerni tlenek żelaza. Opis zgłoszeniowy wynalazku US5421878A ujawnia metodę otrzymywania czerwonego pigmentu, w której to metodzie do roztworu  $\text{FeSO}_4$  z produkcji bieli tytanowej dodaje się zasadowy roztwór np. wodorotlenek sodu, zawieszinę utlenia się, a następnie ogrzewa otrzymując zawieszinę żółtego getytu. Tak otrzymaną zawieszinę wprowadza się (drugi etap) do mieszaniny  $\text{FeSO}_4$ , wody i metalicznego żelaza, ogrzewa się, utlenia, po czym filtruje, myjąc usuwa się sole i suszy. Zgodnie z ujawnieniem czerwony pigment uzyskuje się po dwukrotnym utlenianiu i w obecności metalicznego żelaza. Metoda ta jest skomplikowana, bo wymaga otrzymania najpierw roztworu żółtego getytu, a następnie pod wpływem ogrzewania i utleniania otrzymuje się pigment. W zastrzeżeniu wskazano, że w drugim etapie zamiast mieszaniny  $\text{FeSO}_4$ , wody i metalicznego żelaza można użyć mieszaniny  $\text{FeSO}_4$  i roztworu zasadowego, jednakże w przykładach wykonania nie ma potwierdzenia na taką realizację sposobu. Powyższe opisy nie ujawniają dodawania kwasu siarkowego do odpadowego produktu z procesu wytwarzania bieli tytanowej i procesu rekrytalizacji oczyszczonej soli. Powyżej opisane metody przewidują zastosowanie konwencjonalnego źródła ogrzewania w procesie kalcynacji.

Problemem technicznym tego typu rozwiązań jest konieczność stosowania kalcynacji w wysokich temperaturach. Wolne ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej nie pozwala na jej równomierne ogrzanie i nie daje możliwości kontroli wzrostu krystalitów tlenku żelaza(III), co powoduje zjawisko aglomeracji i tworzenia się niejednorodnych kryształów oraz wydłuża czas syntezy do kilku, a czasami kilkunastu godzin.

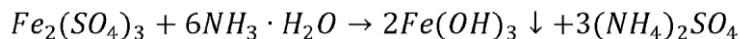
Sposób wytwarzania pigmentów żelazowych z odpadu po produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową, według wynalazku, wykorzystujący utlenianie, filtrowanie, charakteryzuje się tym, że odpadowy  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza się w 10% kwasie siarkowym(VI), który dodaje się w ilości 5–10% masowych, roztwór wiruje się (pozwala to na oddzielenie i usunięcie nierozpuszczalnych części stałych), zatęża w temperaturze 60–70°C, a następnie krystalizuje chłodząc w temperaturze 5–10°C i separuje się kryształy od filtratu. Na tym etapie usuwa się między innymi związki Mg, Ca, Na, Zn, Ti, Cu i Mn oraz zanieczyszczenia powstałe w trakcie składowania odpadu, które istotnie wpływają na proces otrzymywania i jakość pigmentu. Etap ten przebiega według poniżej wskazanego schematu.



Po rekrytalizacji do oczyszczonej soli dodaje się stechiometryczną ilość kwasu siarkowego(VI) i czynnik utleniający w ilości stechiometrycznej i prowadzi się proces utleniania w czasie od 5 do 8 godzin zgodnie z reakcją



Czas potrzebny do utleniania jest zależny od temperatury roztworu i stężenia soli w roztworze. Następnie dodaje się zasadowy roztwór do uzyskania pH pomiędzy 8 a 10 strącając wodorotlenek żelaza(III) zgodnie z poniższą reakcją



Otrzymaną zawiesinę miesza się przez 15 minut, a następnie umieszcza się ją w reaktorze mikrofalowym i prowadzi się reakcję w zakresie ciśnień od 10 do 30 barów i czasie od 0,5 godziny do 2 godzin. Regulując ciśnienie w reaktorze zmienia się temperaturę reakcji wpływając w ten sposób na stopień dehydratacji powstającego tlenku żelaza(III) oraz rozmiar cząstek powstającego tlenku, co istotnie wpływa na strukturę i teksturę otrzymanego pigmentu. Wzrost temperatury zwiększa stopień dehydratacji oraz średni rozmiar cząstek. Właściwości te są ściśle skorelowane z parametrami charakterystycznymi dla pigmentów takimi jak np. liczba olejowa oraz barwa. Po czym mieszaninę filtruje się, przemywa i suszy otrzymując pigment żelazowy w postaci tlenku żelaza(III).

Korzystnie jako czynnik utleniający stosuje się perhydrol lub tlen z powietrza wprowadzony do roztworu soli poprzez bęłkotkę, przy czym ten ostatni czynnik podaje się przez czas od 5 do 8 godzin.

Korzystnie jako zasadowy roztwór stosuje się roztwór wody amoniakalnej.

Zaletą rozwiązania jest zastosowanie prostego ale bardzo skutecznego oczyszczania odpadowej soli poprzez rekrytalizację oraz zastosowanie reaktora mikrofalowego eliminującego etap kalcynacji w wysokich temperaturach. W porównaniu do zwykłego ogrzewania zastosowanie ogrzewania mikrofalami pozwala na bardzo szybkie i równomierne ogrzanie mieszaniny reakcyjnej dając możliwość kontroli wzrostu krystalitów tlenku żelaza(III), eliminując zjawisko aglomeracji i tworzenia się niejednorodnych kryształów oraz skracając czas syntezy z kilku a czasami kilkunastu godzin do kilkunastu minut.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

#### **Przykład 1**

W celu oczyszczenia odpadowej soli, odważono 130 g odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) i rozpuszczono w 400 ml 10% kwasu siarkowego(VI). Roztwór odwirowano na wirówce, oddzielając części stałe od filtratu, który został zatężony w temperaturze 70°C. Następnie zatężony roztwór poddano krystalizacji poprzez ochłodzenie do temperatury 5°C, wydzielone kryształy oddzielono od filtratu, osuszając go na bibule.

Następnie odważono 30 g soli po rekrytalizacji, którą rozpuszczono w 100 g wody. Do roztworu dodano 63 g kwasu siarkowego o stężeniu 8,4%. Roztwór podgrzano i dodano 6,15 g perhydrolu. Do tak przygotowanego roztworu dodano roztwór wody amoniakalnej do uzyskania pH 8 strącając wodorotlenek żelaza(III). Otrzymana zawiesina była mieszana na mieszadle magnetycznym przez 15 minut. Po tym czasie mieszanina została przeniesiona do pojemnika teflonowego i umieszczana w reaktorze mikrofalowym (firmy Ertec Magnum II). Parametry pracy reaktora mikrofalowego: moc mikrofal 100%, ciśnienie 10 barów, czas 1h, temperatura 160°C. Po przeprowadzonej reakcji mieszanina była filtrowana i przemywana, a następnie suszona w temperaturze 60°C. Liczba olejowa, oznaczona według normy PN-EN ISO 787-5:1999, otrzymanego pigmentu wynosiła 32.

#### **Przykład 2**

Etap oczyszczania oraz wytrącania wodorotlenku żelaza(III) przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w przykładzie 1. Zastosowano inne parametry pracy reaktora mikrofalowego moc mikrofal 100%, ciśnienie 20 barów, czas 1h, temperatura 180°C. Po przeprowadzonej reakcji mieszanina była filtrowana i przemywana, a następnie suszona w temperaturze 60°C. Liczba olejowa, oznaczona według normy PN-EN ISO 787-5:1999, otrzymanego pigmentu wynosiła 23.

#### **Przykład 3**

Etap oczyszczania oraz wytrącania wodorotlenku żelaza(III) przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w przykładzie 1. Zastosowano inne parametry pracy reaktora mikrofalowego moc mikrofal 100%, ciśnienie 30 barów, czas 1h, temperatura 200°C. Po przeprowadzonej reakcji mieszanina była filtrowana i przemywana, a następnie suszona w temperaturze 60°C. Liczba olejowa, oznaczona według normy PN-EN ISO 787-5:1999, otrzymanego pigmentu wynosiła 20.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentów żelazowych z odpadu po produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową, zdeponowanego na składowisku, wykorzystujący utlenianie, filtrowanie, **znamienny tym**, że odpadowy  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza się w 10% kwasie siarkowym(VI), który dodaje się w ilości 5–10% masowych, roztwór wiruje się, zatęża w temperaturze 60–70°C, a następnie krystalizuje chłodząc w temperaturze 5–10°C i separuje się kryształy od filtratu, po rekrytalizacji do oczyszczonej soli dodaje się stechiometryczną ilość kwasu siarkowego(VI) i czynnik utleniający w ilości stechiometrycznej i prowadzi się proces utleniania, następnie dodaje się zasadowy roztwór do uzyskania pH pomiędzy 8 a 10 strącając wodorotlenek żelaza(III), otrzymaną zawiesinę miesza się przez 15 minut, a następnie umieszcza się ją w reaktorze mikrofalowym i prowadzi się reakcję w zakresie ciśnień od 10 do 30 barów i czasie od 0,5 godziny do 2 godzin, po czym mieszaninę filtruje się, przemywa i suszy otrzymując pigment żelazowy w postaci tlenku żelaza(III).
2. Sposób wytwarzania pigmentów żelazowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się perhydrol lub tlen z powietrza wprowadzony do roztworu soli.
3. Sposób wytwarzania pigmentów żelazowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasadowy roztwór stosuje się roztwór wody amoniakalnej.