



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110713213 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 26

(21) 申请号 201911182699.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2019.11.27

C01G 49/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110713213 A

审查员 孙孔飞

(43) 申请公布日 2020.01.21

(73) 专利权人 宜宾海丰和锐有限公司

地址 644200 四川省宜宾市江安县工业  
区

专利权人 宜宾天原海丰和泰有限公司

宜宾天原集团股份有限公司

(72) 发明人 陈洪 李露 徐慧远 周高明

冯支斌 张祖超

(74) 专利代理机构 成都泰合道知识产权代理有

限公司 51231

代理人 吕晓霞

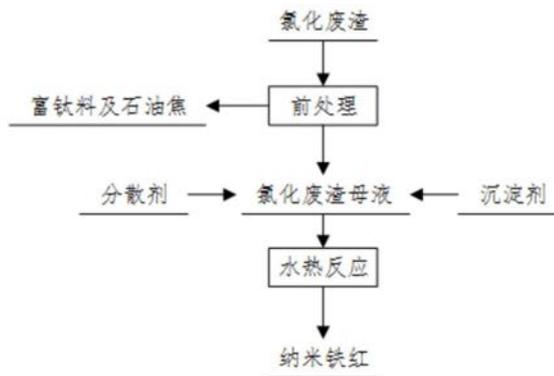
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,将氯化废渣加水搅拌溶解,然后固液分离得到氯化废渣母液,以氯化废渣母液为原料湿法制备纳米氧化铁红;所述氯化废渣母液中石油焦粒径为50nm~1 μ m,氯化废渣母液中石油焦的质量百分含量为0.05~0.5%。氯化废渣化浆后除去大颗粒的富钛料和石油焦,极细粒的石油焦残留于浆液中,这部分极细粒的石油焦会在水热反应时有助于纳米级氧化铁红晶体成核和晶体的生长,得到的晶体粒度分布窄,粒度均匀,不发生团聚现象;所得到的纳米氧化铁红晶体主要尺寸为200nm,150nm~350nm的粒径占比达到27%~35%。



1. 一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:将氯化废渣加水搅拌溶解,然后固液分离得到氯化废渣母液,以氯化废渣母液为原料湿法制备纳米氧化铁红;所述氯化废渣母液中石油焦粒径为50nm~1 $\mu$ m,氯化废渣母液中石油焦的质量百分含量为0.05~0.5%;

所述的湿法制备纳米氧化铁红主要包括以下步骤:

(1) 向氯化废渣母液中加入分散剂,进行搅拌并加入沉淀剂,调节pH为1.5~5.5,然后继续搅拌制得纳米氧化铁红前驱体;

(2) 将纳米氧化铁红前驱体进行水热反应,反应结束后过滤、洗涤、干燥、焙烧制得纳米氧化铁红,所述水热反应温度为140~220 $^{\circ}$ C,水热反应时间为2~24h;所述干燥温度为95~110 $^{\circ}$ C,干燥时间为1~6小时;焙烧温度300 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C,焙烧时间0.5~6小时。

2. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述的氯化废渣包括收尘渣。

3. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述的氯化废渣与加水的质量比为1:(0.5~3)。

4. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述的分散剂选用PVP、SDBS、PEG200、PEG2000、CTAB中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述的分散剂的浓度为0.0001~2mol/L,分散剂与氯化废渣母液的体积比为1~50:100。

6. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述步骤(1)中的搅拌速率为50~400r/min,搅拌时间为0.5~8h。

7. 根据权利要求1所述的一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,其特征在于:所述的沉淀剂选用氢氧化钠或碳酸钠。

## 一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米铁红制备技术领域,尤其是一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法。

### 背景技术

[0002] 氧化铁红( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )是优质的颜料,具有很高的遮盖力和着色力,廉价,无毒,被广泛用于建材、涂料、塑料、橡胶、陶瓷等领域。在氧化铁红的颗粒度达到纳米级水平时,由于比表面积、表面能等将随粒径的减小而明显增加,将凸显小尺寸效应,尤其是对可见光波的散射能力及表面遮盖力降低,呈现某种“透明”状态;同时,许多潜在的物理和化学的性质,如磁性、催化性能等等,能得到充分发挥,使得氧化铁在更多的领域得到更为广泛的应用。

[0003] 目前纳米氧化铁红的制备方法主要采用湿法工艺,主要以工业级的硫酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁或硝酸铁为原料,以空气氧化法、胶体化学法、水解法等方法制备纳米氧化铁红。实验结果表明: $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的形成是通过两步相转化过程完成的,第一步是氢氧化铁转化为针状的 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 粒子;第二步是针状的 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 粒子溶解再结晶形成 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒。湿法制备过程中,主要涉及沉淀的形成及控制两个环节。根据沉淀形成原理,当构晶离子相遇形成晶核并进一步长大形成沉淀微粒,随后因构晶离子种类不同使聚集速度和定向排列速度之间的竞争趋向于形成无定形沉淀或晶形沉淀。在沉淀的过程中若不加构晶离子,沉淀过程中形成的晶核较慢,而先生成的晶核将会优先生长,从而导致形成的纳米氧化铁红粒径分布不均且在同等条件下颗粒粒径大、数目少。

[0004] 世界上目前生产钛白粉的方法主要有硫酸法和氯化法两种工艺。由于在环保和产品质量上的优势,氯化法成为国内钛白粉行业产业升级的方向。沸腾氯化技术是生产氯化法钛白粉和海绵钛的主流氯化技术,其主要反应过程是将富钛料、石油焦、氯气按配比加入氯化炉,氯气从炉底通入,在一定的温度下,上述各物料发生化学反应,主产品为 $\text{TiCl}_4$ ,所得产物通过旋风收尘器进行气固分离后, $\text{TiCl}_4$ 气体进入后续冷凝、精制系统,而 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$ 等金属氯化物及被少量带出的细颗粒富钛料、石油焦等作为收尘渣被收集下来,与炉底收集的炉底渣统称为氯化废渣。目前氯化废渣的处理方法主要有:石灰中和、深井灌注、防渗处理填埋等。石灰中和处理成本高,深井灌注对地质、地理条件要求严格,防渗处理填埋没有根本性地解决问题,且占用土地资源。氯化废渣目前主要利用形式包括制备 $\text{FeCl}_3$ 凝聚剂和 $\text{CaCl}_2$ 防冻剂,但附加值均不高。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,该方法解决了在沉淀过程中颗粒易团聚,生成的氧化铁红材料粒径大、不均匀的问题。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种利用氯化废渣制备纳米氧化铁红的方法,将氯化废渣加水搅拌溶解,然后固液分离得到氯化废渣母液,以氯化废渣母液为原料湿法制备纳米氧化铁红;所述氯化废渣母液中石油焦粒径为 $50\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ,氯化废渣母液

中石油焦的质量百分含量为0.05~0.5%。

[0007] 进一步的,所述的氯化废渣包括收尘渣。氯化废渣可以是收尘渣,也可以是收尘渣与炉底渣的混合物,保证氯化废渣中有细粒级的石油焦。

[0008] 进一步的,所述的氯化废渣与加水的质量比为1:(0.5~3)。

[0009] 进一步的,所述的湿法制备纳米氧化铁红主要包括以下步骤:

[0010] (1) 向氯化废渣母液中加入分散剂,进行搅拌并加入沉淀剂,调节pH为1.5~5.5,然后继续搅拌制得纳米氧化铁红前驱体;

[0011] (2) 将纳米氧化铁红前驱体进行水热反应,反应结束后过滤、洗涤、干燥、焙烧制得纳米氧化铁红。

[0012] 进一步的,所述的分散剂可选用PVP、SDBS、PEG200、PEG2000、CTAB中的一种或几种。其中PVP为聚乙烯吡咯烷酮,SDBS为十二烷基苯磺酸钠;PEG200为聚乙二醇200;PEG2000为聚乙二醇2000;CTAB为十六烷基三甲基溴化铵。

[0013] 进一步的,所述的分散剂的浓度为0.0001~2mol/L,分散剂与氯化废渣母液的体积比为1~50:100。

[0014] 进一步的,所述步骤(1)中的搅拌速率为50~400r/min,搅拌时间为0.5~8h。

[0015] 进一步的,所述的沉淀剂可选用氢氧化钠或碳酸钠。

[0016] 进一步的,所述步骤(2)的水热反应温度为140~220℃,水热反应时间为2~24h。

[0017] 进一步的,所述步骤(2)的干燥温度为95~110℃,干燥时间为1~6小时;焙烧温度300℃~900℃,焙烧时间0.5~6小时。

[0018] 在纳米氧化铁红前驱体( $\alpha/\beta$ -FeOOH)制备阶段,前驱体形成则溶解再结晶形成构晶离子,当构晶离子相遇形成晶核并进一步长大形成沉淀微粒,在前驱体制备阶段,前驱体较难形成,若不加构晶离子,沉淀过程中形成的晶核较慢,而先生成的晶核将会优先生长,从而导致形成的纳米氧化铁红粒径分布不均且在同等条件下颗粒粒径大、数目少。氯化废渣母液中0.05~0.5%的石油焦小颗粒,将最早形成的羟基氧铁( $\alpha/\beta$ -FeOOH)等前驱体会吸附在石油焦表面,使得溶液中铁离子更容易在前驱体周围继续析出,溶液中的铁离子大部分转化为前驱体,则形成较多的晶核,在水热反应阶段,已转化的三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )成为晶核,溶液中的铁离子在晶种表面转化为三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),转化的过程中前驱体从石油焦表面脱离,转化为纳米氧化铁红。因此在氯化废渣母液中铁离子量一定的情况下,所形成的晶核进一步增长得到粒径分布均匀的纳米氧化铁红。

[0019] 由于氯化废渣母液是由固液分离得到,母液中石油焦的含量和粒径分布由固液分离时控制,如过滤时所用滤纸或微孔滤膜孔径的大小。滤纸或滤网孔径大,则滤液中石油焦含量更高,同时石油焦的粒度分布更宽,反之亦然。因为将氯化废渣加水搅拌溶解,然后固液分离得到氯化废渣母液,因此滤网的大小决定了过滤后石油焦的粒径范围,若滤网网眼过大导致石油焦粒径大于1 $\mu\text{m}$ ,氯化废渣母液中的含量大于0.5%,则说明氯化废渣母液中的石油焦粒径分布宽且含量多,在反应过程中形成的晶种多,氯化废渣母液中的铁离子量一定,晶种在生长过程中无法长到所需粒径,所得到的纳米氧化铁红多且粒径细小。

[0020] 若氯化废渣母液中的石油焦粒径小于50nm,氯化废渣母液中的含量小于0.05%,所得到的纳米氧化铁红颗粒粒径大,粒度分布不均匀,所形成的纳米氧化铁红粒径在200nm左右,有可能将石油焦包裹在纳米氧化铁红内部,进而影响纳米氧化铁红的品质。

[0021] pH在1.5左右时,制纳米氧化铁红的反应受到抑制,铁元素收率偏低,同时杂质元素较难析出,此时制得纳米铁红品位较高,pH大于5.5时铁元素及杂质容易析出,铁元素收率高,但是品位低;控制pH在1.5-5.5之间,在保证收率和品位的同时,有助于溶液中的铁离子大部分析出转化为前驱体。

[0022] 本发明所得的纳米氧化铁红晶体主要尺寸为200nm,150nm~350nm的粒径占比达到27%~35%,而当颜料粒径大小为光线波长的一半,即颜料颗粒直径为200~500nm时,对光的散射能力最强,可导致遮盖力高的非透明性,颜料的着色力也高;而当颜料分散体的平均粒径小于此数值时,则呈透明性。本发明能达到市面上对颜料纳米铁红产品的品质要求。

[0023] 本发明的有益效果是:氯化废渣化浆后除去大颗粒的富钛料和石油焦,极细粒的石油焦残留于浆液中,这部分极细粒的石油焦会在水热反应时有助于纳米级氧化铁红晶体成核和晶体的生长,得到的晶体粒度分布窄,粒度均匀,不发生团聚现象;所得到的纳米氧化铁红晶体主要尺寸为200nm,150nm~350nm的粒径占比达到27%~35%。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明实施例的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0026] 氯化废渣主要指氯化炉炉顶收尘渣和炉底渣,基于实际生产情况,收尘渣在连续性生产时排出,炉底渣在停炉时排出,收尘渣以未完全反应的富钛料(天然金红石、人造金红石、高钛渣等)、石油焦以及低沸点的氯化物为主要成分,炉底渣以与氯气反应活性低的含硅物质为主。本实施例及对比例采用的氯化废渣为收尘渣。氯化废渣(收尘渣)主要成分如下表所示:

成分	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	VOCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	其他
含量/%	11.86	1.78	28.49	36.13	2.74	0.25	5.26	6.71	6.56

[0027] 实施例1:

[0029] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:1,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于1μm的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入10ml浓度为0.1mol/L的SDBS溶液,匀速搅拌0.5h,搅拌速度300r/min;

[0030] (2) 再向氯化废渣母液加入碳酸钠溶液,调节pH至5制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0031] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在160℃条件下,水热反应8小时;

[0032] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,98℃干燥4h后得到纳米铁红,纳米铁红再经300℃焙烧3h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为96.2%。

[0033] 实施例2:

[0034] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:1.5,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.8μm的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入15ml浓度为0.5mol/L的PEG200溶液,匀速搅拌2h,搅拌速度400r/min;

[0035] (2) 再向氯化废渣母液加入NaOH溶液,调节pH至5制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0036] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在200℃条件下,水热反应12小时;

[0037] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,105℃干燥1h后得到纳米铁红,纳米铁红再经700℃焙烧6h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为96.6%。

[0038] 实施例3:

[0039] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:2,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.6 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入20ml浓度为1mol/L的PEG2000溶液,匀速搅拌6h,搅拌速度150r/min;

[0040] (2) 再向氯化废渣母液加入碳酸钠溶液,调节pH至3制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0041] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在180℃条件下,水热反应4小时;

[0042] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,102℃干燥3h后得到纳米铁红,纳米铁红再经600℃焙烧2h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为96.2%。

[0043] 实施例4:

[0044] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:2.5,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.45 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入5ml浓度为2mol/L的CTAB溶液,匀速搅拌3h,搅拌速度200r/min;

[0045] (2) 再向氯化废渣母液加入NaOH溶液,调节pH至4制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0046] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在140℃条件下,水热反应10小时;

[0047] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,100℃干燥2h后得到纳米铁红,纳米铁红再经900℃焙烧0.5h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为96.6%。

[0048] 实施例5:

[0049] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:3,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.2 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入30ml浓度为0.01mol/L的PEG200溶液,匀速搅拌4h,搅拌速度250r/min;

[0050] (2) 再向氯化废渣母液加入碳酸钠,调节pH至2制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0051] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在150℃条件下,水热反应18小时;

[0052] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,101℃干燥2.5h后得到纳米铁红,纳米铁红再经400℃焙烧1h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为95.5%。

[0053] 对比例1:

[0054] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:0.5,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于3 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入40ml浓度为0.0001mol/L的PVP溶液,匀速搅拌0.5h,搅拌速度50r/min;

[0055] (2) 再向氯化废渣母液加入NaOH溶液,调节pH至2制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0056] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在220℃条件下,水热反应2小时;

[0057] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,95℃干燥5h后得到纳米铁红,纳米铁红再经500℃焙烧5h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为

96.4%。

[0058] 对比例2:

[0059] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:1,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.05 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入30ml浓度为0.01mol/L的PEG2000溶液,匀速搅拌5h,搅拌速度350r/min;

[0060] (2) 再向氯化废渣母液加入NaOH溶液,调节pH至4制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0061] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在170 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,水热反应24小时;

[0062] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1.5h后得到纳米铁红,纳米铁红再经800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为96.3%。

[0063] 对比例3:

[0064] (1) 氯化废渣与水的掺混比例为1:2,混合后过滤,得到其中石油焦颗粒粒径小于0.035 $\mu\text{m}$ 的氯化废渣母液,量取氯化废渣母液100ml,加入50ml浓度为0.001mol/L的PVP溶液,匀速搅拌8h,搅拌速度100r/min;

[0065] (2) 再向氯化废渣母液加入NaOH溶液,调节pH至5制备出纳米氧化铁红前驱体;

[0066] (3) 将前驱体装入水热反应釜中,水热反应釜在190 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,水热反应16小时;

[0067] (4) 水热反应完成后将釜内物料经过滤、洗涤,107 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6h后得到纳米铁红,纳米铁红再经500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧3h得到纳米氧化铁红产品。最终得到纳米氧化铁红中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量为95.7%。

[0068] 表1实施例所制得的纳米氧化铁红的性能参数

	氯化废渣母液 石油焦粒径	所制得的纳米氧化铁红的性能参数			
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量	粒子形 貌	主要粒子 尺寸/nm	粒径分布 (150nm~350nm 占比)
实施例 1	<1 $\mu\text{m}$	96.2%	球形	180	27
实施例 2	<0.8 $\mu\text{m}$	96.6%	球形	185	28
实施例 3	<0.6 $\mu\text{m}$	96.2%	球形	190	30
实施例 4	<0.45 $\mu\text{m}$	96.6%	球形	200	32
实施例 5	<0.2 $\mu\text{m}$	95.5%	球形	205	35
对比例 1	<3 $\mu\text{m}$	96.4%	球形	170	15
对比例 2	<0.05 $\mu\text{m}$	96.3%	非球形	210	18
对比例 3	<0.035 $\mu\text{m}$	95.7%	非球形	210	16

[0070] 由表1可以看出,在氯化废渣母液中石油焦粒径为0.05~1 $\mu\text{m}$ 时,所制得的纳米氧化铁红粒子形貌为球形,粒径分布在150nm~350nm的占比为27~35%;当氯化废渣母液中石油焦粒径小于3 $\mu\text{m}$ 时,虽然得到的纳米氧化铁红粒子形貌为球形,但是其粒径分布在150nm~350nm的占比仅为15%,粒径分布较宽;当氯化废渣母液中石油焦粒径小于0.05 $\mu\text{m}$ 时,得到的纳米氧化铁红粒子形貌为非球形,其粒径分布也较宽。其中表中的主要粒子尺寸定位于细颗粒粒度分布中,在该尺寸下有最多的颗粒量,则该尺寸称作主要的粒子尺寸。

[0071] 氯化废渣母液中石油焦粒径和含量是相关的,受制于原料特性,经过滤后得到的

氯化废渣母液,其石油焦的含量及粒径受过滤时采用微孔滤膜孔径的影响,氯化废渣溶解成氯化废渣母液时,石油焦的含量与粒度分布广,经过滤后,石油焦含量降低,母液中还存在的石油焦粒径是小于滤膜孔径的。

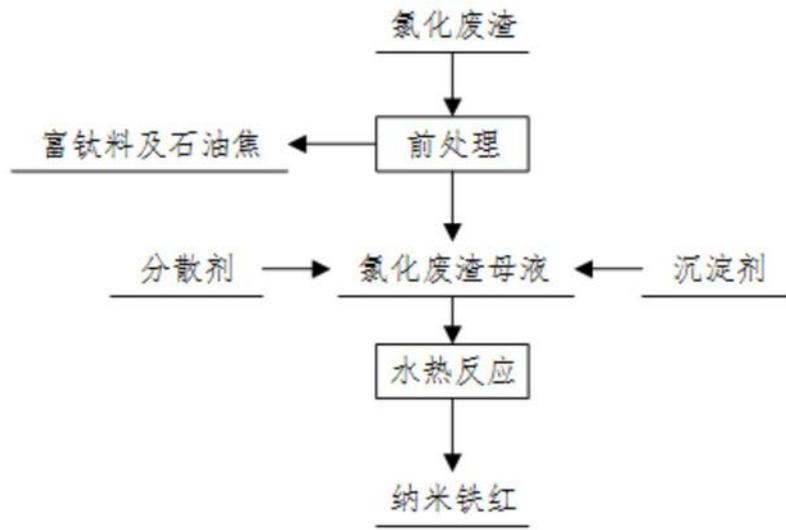


图1