

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01G 49/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95192118.5

[45]授权公告日 1999 年 12 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1047152C

[22]申请日 95.3.14 [24]颁证日 99.9.18

[21]申请号 95192118.5

[30]优先权

[32]94.3.15 [33]US [31]08/213,344

[86]国际申请 PCT/EP95/00982 95.3.14

[87]国际公布 WO95/25069 英 95.9.21

[85]进入国家阶段日期 96.9.16

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 D·M·小哈米尔顿

审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氧化铁中残余氯化物的降低

[57]摘要

一种通过用硫酸后合成处理氧化铁和任选接着进行干燥和煅烧来降低氧化铁中、特别是由钢酸洗产生的盐酸废液中制备的再生氧化铁中存在的残余氯化物的方法。纯化的氧化铁特别适合于制备基于氧化铁的催化剂例如乙基苯脱氢催化剂和高级铁氧体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种用于从含有氯化物的氧化铁中去除氯化物的方法,该方法包括如下步骤:

(a)将含有氯化物的氧化铁与一种含有 H_2SO_4 的溶液混合以形成一种混合物; 和

(b)从步骤(a)中形成的混合物中分离氧化铁。

2.根据权利要求 1 的方法,其中在步骤(a)中所用的含有 H_2SO_4 的溶液包含的 H_2SO_4 的摩尔量是含有氯化物的氧化铁中氯化物的摩尔量的 1.0 ~ 5.0 倍。

3.根据权利要求 1 的方法,其中在步骤(a)中所用的含有 H_2SO_4 的溶液所含的 H_2SO_4 的摩尔量是含有氯化物的氧化铁中氯化物的摩尔量的 1.8 ~ 2.5 倍。

4.根据权利要求 2 的方法,其中在步骤(a)中氧化铁与所说的含有 H_2SO_4 的溶液混合 1 分钟 ~ 48 小时。

5.根据权利要求 1 的方法,其中从步骤(b)中分离出的氧化铁另外在高于环境温度 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 分钟 ~ 100 小时。

6.根据权利要求 1 的方法,其中从步骤(b)中分离出的氧化铁另外在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热 2 分钟 ~ 1 小时。

7.根据权利要求 1 的方法,其中从步骤(b)中分离的氧化铁首先在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热 1 分钟 ~ 72 小时,其后氧化铁在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下和 10 ~ 1100Kpa 的压力下加热 1 分钟 ~ 72 小时。

8.根据权利要求 1 的方法,其中步骤(a)中的混合是在含有氧气的过热蒸汽中进行的。

9.根据权利要求 5 ~ 8 之一的方法,其中来自步骤(b)的氧化铁在含有氧气的过热蒸汽中进行加热。

10.根据权利要求 1 的方法,其中再生氧化铁是由钢酸洗中产生的盐酸废液制备的,并且含有 800 ~ 5000ppm (重量)的氯化物。

说明书

氧化铁中残余氯化物的降低

本发明涉及一种降低再生氧化铁中存在的残余氯化物的方法。

在过去的二十年中，从钢酸洗产生的盐酸废液中制备的再生氧化铁（RIO）已被认为是一种用于制备含氧化铁产品例如基于氧化铁的催化剂和高级铁氧体的原材料的重要来源。随着低费用的再生氧化铁代替大多数常规的来源于市场的氧化铁所产生的原材料费用的节约是显著的。

利用从钢酸洗产生的盐酸废液中制备的再生氧化铁的一个缺点是氧化铁不可避免地含有氯离子，一般，每 100 克的再生氧化铁中所测的氯化物的克数大约为 0.1 ~ 0.5%。在乙基苯脱氢催化剂方面，已知在所有的再生氧化铁中存在的少量残余氯化物将对催化剂的性能有不利的影晌。对于铁氧体的生产商，再生氧化铁中存在的氯离子不仅侵蚀铁氧体的生产设备而且对所生产的铁氧体的质量有害。

通过一种实用的而不显著地改变氧化铁质量的步骤降低再生氧化铁中的氯离子含量被认为是为了将再生氧化铁加工成为能大批量使用的原材料的最关键的问题之一。

1992 年 9 月 13 日公开的日本专利申请 J59, 050, 031 公开了一种用于通过用硫酸亚铁、硫酸铁或硫酸铵溶液处理来纯化从废弃的含有氯化铁的盐酸酸洗溶液中制备的氧化铁的方法。通过现有技术的这种方法纯化的氧化铁仍然含有相当多的氯化物。加之，还需花费时间将这些盐溶解在水中。此外，用于这些硫酸盐的原材料的费用相当高。

Suganuma 等在 4th International Conference on Ferrites, Advances in Ceramics, Vol.15, 81~85 (1986) 中报告了一种通过在空气加入二氧化硫和/或潮气加热氧化铁从而从赤铁矿粉中除去氯离子的方法。然而，二氧化硫是一种不利于健康和环境中不希望有的有毒气体。

因此，这里仍然需要一种实用的方法，其将在花费低并且不显著地改变氧化铁质量的情况下明显地降低再生氧化铁（RIO）中氯化物含

量。

本发明涉及一种从含有氯化物的氧化铁中除去氯化物的方法，其包括如下步骤：

(a) 将含有氯化物的氧化铁与一种含有 H_2SO_4 的溶液混合形成一种混合物；和

(b) 从步骤 (a) 形成的混合物中分离氧化铁，接着可选择地进行干燥和煅烧。纯化的再生氧化铁特别适合于作基于氧化铁的催化剂，例如乙基苯脱氢催化剂和高级铁氧体。

最概括地讲通过本发明的方法处理的氧化铁选自任何来源于含有微量或相当多的氯化物的矿物或合成材料的氧化铁。用于从废钢、钢除锈液或作为工业废品的氯化铁中得到氧化铁的各种不同的方法已经在 U.S. 专利号 4, 935, 219 中有所描述。从这样的一些方法得到的氧化铁不可避免地含有来源于含氯化物的试剂或在生产氧化铁的过程中所用的原材料的残余氯化物。

例如一个优选的实施方案，在本发明中被处理的氧化铁是由钢酸洗中产生的盐酸废液制备的再生氧化铁 (RIO)。在生产再生氧化铁的过程中，将盐酸酸洗废液喷入焙烧炉，这里，废液中的水和游离 HCl 很快被馏出，同时， FeCl_2 被分解为氧化铁和氯化氢。再生氧化铁含有氯离子，其一般含量范围以再生氧化铁的重量计大约为 800ppm ~ 20, 000ppm，特别是 800 ~ 5, 000ppm。

在本发明中，在处理氧化铁中所使用的硫酸可以是任何工业或试剂级的硫酸。优选在浓硫酸用作处理氧化铁的试剂之前，将其用水稀释，更优选地用去离子水或蒸馏水稀释。在本发明的一个具体的实施方案中，比重大约为 1.84g/ml 的浓硫酸在被用于处理氧化铁之前用大约 10 倍 ~ 100 倍体积的去离子水稀释。

在用于处理氧化铁的硫酸溶液中硫酸的摩尔量相对于被处理的氧化铁中存在的氯化物的总摩尔量来说一般是 0.5~10，优选 1.0~5.0，更优选 1.8~2.5，尤其优选 2.0 倍。

氧化铁可以用硫酸溶液通过本领域普通技术人员熟知的能实现氧化铁与硫酸溶液完全混合的方法来处理。例如，一个非限制性的例子，可

以使用硫酸溶液将氧化铁变成浆液，接着沉淀分取或过滤。例如另一个非限制性的实例，可以使用硫酸溶液润湿氧化铁并且研磨以形成糊剂。

对于本发明，最概括地讲，使用硫酸溶液处理氧化铁的时间至少足以实现硫酸溶液与氧化铁完全混合。一般，处理持续 1 分钟 ~ 48 小时。在本发明的一个具体的实施方案中，处理持续 3 分钟 ~ 5 小时，更具体地是 10 分钟 ~ 30 分钟。

用硫酸溶液处理氧化铁可以在大约 50KPa~10000KPa 的压力下进行。在本发明的一个具体的实施方案中，它是在环境压力下进行的。处理能在任何合适的气氛中进行。合适气氛的非限制性例子包括空气、其它含有氧气的过热蒸汽和惰性的过热蒸汽。

在用硫酸溶液处理氧化铁之后，可通过任何适合的分离方法从溶液中分离出氧化铁。被处理的氧化铁能够通过过滤、离心作用等被分离出，但这并不限制本发明的范围。

例如，一个本发明的优选的实施方案，被处理的氧化铁在从硫酸溶液中分离出之后接着在高温下加热。加热和/或煅烧一般在高于环境温度 1 °C 至 1400 °C 下进行一段时间以足以完全干燥或煅烧被处理的氧化铁。一般，氧化铁被煅烧和/或干燥 1 分钟 ~ 100 小时。这种加热方法可以是一种简单的干燥方法、一种煅烧方法或一种分阶段干燥和煅烧的方法。加热一般在 10KPa ~ 1100KPa 的压力下进行。例如，一个非限定的例子，加热可以在环境压力下进行。加热过程能在任何适合的气氛下进行。用于加热过程的合适的气氛的非限制作用的例子包括空气、含有氧气的过热蒸汽、惰性的过热蒸汽和真空。

在本发明的一个具体的实施方案中，使用硫酸溶液处理氧化铁且将处理过的氧化铁从溶液中分离出，但接着并不进行加热。处理过的氧化铁可以随意地在环境温度和环境压力下在空气中干燥。在另一个本发明的具体实施方案中，氧化铁在空气中在 30 °C ~ 300 °C、优选在 50 °C ~ 300 °C、更优选在 100 °C ~ 300 °C 的温度下干燥 1 分钟 ~ 72 小时、优选 2 分钟 ~ 1 小时，更优选 10 分钟 ~ 30 分钟。在一个优选的实施方案中，处理过的氧化铁接着被煅烧 1 分钟 ~ 72 小时，优选 15 分钟 ~ 10 小时，更优选 30 分钟 ~ 2 小时。在另一个优选的实施方案中，氧化铁首先在 30

℃ ~ 300 ℃、优选在 120 ℃ ~ 200 ℃ 的温度下干燥 1 分钟 ~ 72 小时、优选 2 分钟 ~ 1 小时、更优选 10 分钟 ~ 30 分钟，然后煅烧 1 分钟 ~ 72 小时，优选 15 分钟 ~ 10 小时，更优选 30 分钟 ~ 2 小时。

在氧化铁被干燥和任选地煅烧之后，用合适的分析方法分析处理过的氧化铁的试样来测定氯化物的含量。然后将处理后的氯化物含量与处理前所测的氯化物含量进行比较。

本发明将通过下面的说明性的实施方案来举例说明。

说明性的实施方案

下面的说明性实施方案描述了本发明用于降低再生氧化铁中氯化物含量的典型方法和测量氧化铁的氯化物含量的典型方法。氯化物含量使用 Kevex 770 型能量分散 X - 射线荧光测试仪测定。

A：再生氧化铁

用在本实施例中的氧化铁是由钢酸洗中产生的盐酸废液中制备的再生氧化铁的工业用产品。这种再生氧化铁的氯化物含量大约是再生氧化铁重量的 1400ppm。

600g 的再生氧化铁被用于下面的每个说明性实施方案。在 600 克具有 1400ppm 氯化物的再生氧化铁中存在的氯化物的总量根据数学计算认为大约是 0.84 克或 0.0237 摩尔。

B：H₂SO₄ 溶液的制备

B - 1：相对 Cl 来说比率为 1：1 的 H₂SO₄ 溶液

1.3 毫升的比重为 1.84g/ml 的浓硫酸 加到 61.7 毫升的去离子水中来制备大约 63 毫升含有大约 0.0237 摩尔 H₂SO₄ 的溶液，其与从上面 A 中制备的 600 克再生氧化铁中所含的氯化物的摩尔量相等。

B - 2：相对 Cl 来说比率为 2：1 的 H₂SO₄ 溶液

2.6 毫升比重为 1.84g/ml 的浓硫酸加到 60.4 毫升的水中以形成大约 63 毫升含有大约 2×0.0237 摩尔 H₂SO₄ 的溶液，其摩尔量是从 A 中制备的 600 克再生氧化铁中存在的氯化物的摩尔量的两倍。

C：降低氧化铁中的氯化物

I. 用 H₂SO₄ 处理再随后干燥

方法 I - 1：用 2：1 的 H₂SO₄ 处理/在 50 ℃ 下干燥

600 克由 A 得到的再生氧化铁被研磨 15 分钟。在研磨期间，63 毫升由上面的 B - 2 制备的在 H_2SO_4 溶液中含有的 H_2SO_4 的摩尔量大约是 600 克再生氧化铁中所含氯化物量的两倍的 H_2SO_4 溶液逐渐地加到再生氧化铁中。润湿的氧化铁粉末通过 2.83mm (# 7 筛) 的滤网过滤并在 50 °C 下、环境压力下干燥 15 分钟。干燥试样的氯化物含量是总的氧化铁重量的 1200ppm。

方法 I - 2：用 2：1 的 H_2SO_4 处理/在 120 °C 下干燥

600 克由上面的 A 中得到的再生氧化铁以方法 I - 1 中相同的方式用同样的 H_2SO_4 处理，不同的是在过滤步骤之后处理过的氧化铁粉末在 120 °C 下、在环境压力下干燥 15 分钟。干燥试样的氯化物含量为 720ppm。

方法 I - 3：用 1：1 的 H_2SO_4 处理/在 170 °C 下干燥

600 克由 A 得到的再生氧化铁被研磨 15 分钟。在研磨期间，63 毫升由 B - 1 制备的 H_2SO_4 溶液渐渐地加到再生氧化铁中，其中 H_2SO_4 溶液中的 H_2SO_4 的摩尔量大约与 600 克再生氧化铁中所含的氯化物的摩尔量相等。润湿的氧化铁粉末通过 2.83mm (# 7 筛) 滤网过滤，然后在 170 °C 下，在环境压力下干燥 15 分钟。以氧化铁总重量计，干燥试样中氯化物的含量为 550ppm。

方法 I - 4：用 2：1 的 H_2SO_4 处理/在 170 °C 下干燥

600 克 A 中得到的再生氧化铁以方法 I - 2 相同的方式用同样的 H_2SO_4 处理，不同的是在过滤之后，处理过的氧化铁粉末在 170 °C、环境压力下干燥。干燥试样中的氯化物含量为 510ppm。

试验 I 的结果列在下面的表 I 中。

表 I

降低再生氧化铁中氯化物的试验 I

试样	降低氯化物的方法	处理溶液	加热条件	氯化物含量 ppm	氯化物降低 %
未处理的工业用 RIO	无	无	无	1400	---
I - 1	H ₂ SO ₄ 2:1 干燥	H ₂ SO ₄ 2:1	50 °C	1200	14 %
I - 2	H ₂ SO ₄ 2:1 干燥	H ₂ SO ₄ 2:1	120 °C	720	49 %
I - 3	H ₂ SO ₄ 1:1 干燥	H ₂ SO ₄ 1:1	170 °C	550	61 %
I - 4	H ₂ SO ₄ 2:1 干燥	H ₂ SO ₄ 2:1	170 °C	510	64 %

II、用 H₂SO₄ 处理再随后干燥和煅烧

方法 C - 1: 对比实施例 - 在无 H₂SO₄ 情况下煅烧

600 克 A 中得到的再生氧化铁在不加任何 H₂SO₄ 溶液的情况下研磨 15 分钟。然后, 研磨的氧化铁在 170 °C 下干燥 15 分钟。30 克干燥的氧化物在固定窑中在具有一大气压下的空气中在 825 °C 煅烧 1 小时。最终所得到的氯化物的含量是 810ppm。

方法 C - 2: 对比实施例 - 用 H₂O 处理/煅烧

将 600 克由上述 A 中得到的再生氧化铁研磨 15 分钟。在研磨期间, 63 毫升去离子水渐渐地加到再生氧化铁中。通过 2.83mm (井 7 筛) 滤网过滤润湿的氧化铁粉末, 然后在 170 °C 下干燥 15 分钟。30 克干燥的氧化物在固定窑中在具有一大气压力的空气中在 825 °C 下煅烧 1 小时。最终所得氯化物的含量是 880ppm。

方法 II - 1: 用 1: 1 的 H₂SO₄ 处理/干燥/煅烧

将 30 克由方法 I - 3 中得到的干燥氧化物在固定窑中在具有一大气压的空气中在 825 °C 下煅烧 1 小时。最终所得到的试样的氯化物含量为

510ppm.

方法 II - 2: 用 2: 1 的 H_2SO_4 处理/干燥/煅烧

将 30 克由上面的方法 I - 4 中得到的干燥氧化物在固定窑中在具有一大气压的空气中在 825 °C 下煅烧 1 小时. 最终所得到的试样的氯化物含量为 390ppm.

试验 II 的结果列在下面的表 II 中.

表 II

降低再生氧化铁中氯化物的试验 II

试样	降低氯化物的方法	处理溶液	加热条件	氯化物含量 ppm	氯化物降低 %
未处理的工业用 RIO	无	无	无	1400	---
C - 1	干燥和煅烧	无	170 °C &825 °C	810	42 %
C - 2	H_2O 干燥和煅烧	H_2O	170 °C &825 °C	880	37 %
II - 1	H_2SO_4 1:1 干燥和煅烧	H_2SO_4 1:1	170 °C &825 °C	510	64 %
II - 2	H_2SO_4 2:1 干燥和煅烧	H_2SO_4 2:1	170 °C &825 °C	390	72 %

III. 用 H_2SO_4 处理但接着不进行干燥/煅烧

方法 C - 3: 对比实施例 - 用 H_2O 处理

将 600 克从上述 A 中得到的再生氧化铁研磨 15 分钟. 在研磨期间, 63 毫升去离子水逐渐地加到再生氧化铁中. 通过一个 # 7 筛网过滤湿的氧化铁粉末. 氯化物含量是 10200ppm.

方法 III - 1: 用 2: 1 的 H_2SO_4 处理不干燥/不煅烧

将 600 克从 A 中得到的再生氧化铁研磨 15 分钟. 在研磨期间,

63 毫升由上述 B - 2 制备的 H_2SO_4 溶液逐渐地加到再生氧化铁中，其中 H_2SO_4 溶液中的 H_2SO_4 的摩尔量大约是 600 克再生氧化铁中所含的氯化物的摩尔量的两倍。通过一个 2.83mm(#7 筛)滤网过滤湿的氧化铁粉末。以氧化铁总重量计，干燥试样的氯化物含量为 3200ppm。

试验 III 的结果见下面的表 III。

表 III

降低再生氧化铁中氯化物的试验 III

试样	降低氯化物的方法	处理溶液	加热条件	氯化物含量 ppm	氯化物降低 %
C - 3 含水量控制	H_2O 不干燥和 不煅烧	H_2O	不干燥和 不煅烧	10200	---
III - 1	H_2SO_4 2:1	H_2SO_4 2:1	不干燥和 不煅烧	3200	70 %