



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102557226 B

(45) 授权公告日 2013.09.25

(21) 申请号 201110453559.6

(22) 申请日 2011.12.30

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 汪晓军 葛启龙 何耀忠 许国雄

(51) Int. Cl.

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1370748 A, 2002.09.25, 说明书第 2 页.
姬冲. “氰化尾渣提金及制备纳米铁红的研

究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程
科技 I 辑》.2005,(第 7 期),第 B027-165 页.

审查员 温媚

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产
方法

(57) 摘要

本发明公开了利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法,该方法先收集氧化铁红生产过程中产生的废水,投加氢氧化钠水溶液,调节废水的 pH 值为 8~9,并对其进行曝气 15~30 分钟,控制曝气的气水体积比为 3-10:1;曝气后,废水中生成沉淀的氢氧化铁污泥,浓缩氢氧化铁污泥沉淀,加入 NaOH 溶液,将氢氧化铁污泥的 pH 调节至 11~13,通压缩空气进行氧化反应,控制氢氧化铁污泥的 pH 下降至 9~10,直至生成棕黄色浆料,制得氧化铁红晶种。本发明从变废为宝的角度,充分利用这些物化污泥中的铁制备氧化铁红晶种。既减少了废物处理成本,同时大大节约了氧化铁红晶种的生产成本,有较好的经济效益与环境效益。

1. 利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 收集氧化铁红生产过程中产生的废水,投加氢氧化钠水溶液,调节废水的 pH 值为 8~9,并对其进行曝气 15~30 分钟,控制曝气的气水体积比为 3-10:1;

(2) 曝气后,废水中生成沉淀的氢氧化铁污泥,浓缩氢氧化铁污泥沉淀,加入 NaOH 溶液,将氢氧化铁污泥的 pH 调节至 11~13,通压缩空气进行氧化反应,控制氢氧化铁污泥的 pH 下降至 9~10,直至生成棕黄色浆料,制得氧化铁红晶种。

2. 根据权利要求 1 所述利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法,其特征在于,所述步骤(1)中曝气的气水体积比为 4-8:1。

3. 根据权利要求 1 所述利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法,其特征在于,所述氧化铁红生产过程中产生的废水为含亚铁盐废水,Fe²⁺ 含量为 500-660mg/L。

利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化铁红,特别是涉及含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法。用该晶种生产的氧化铁红可广泛应用于建筑、陶瓷、涂料等领域。

背景技术

[0002] 氧化铁红,又称铁红、铁氧红,其化学式为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,红色或深红色无定型粉末,具有良好的扩散性能,密度为 $5.24\text{g}/\text{cm}^3$,吸油量 20% 上下,粒径 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$,遮盖能力和着色能力强,并具有耐光性、耐腐性、耐碱性和耐稀酸性,只有在浓酸中加热才能溶解。氧化铁红是一种应用广泛、产量最大的铁系颜料。人类开始使用的都是天然氧化铁矿物质颜料。由于工业发展的需要,大约在 70 年前人们开始了人工合成氧化铁颜料,现已逐渐取代了天然产品,占总产量的 80% 以上。合成氧化铁色域广泛,价廉,无毒,其色相优于天然产品,应用性能更为优良,现广泛用于建材、涂料、塑料、橡胶、陶瓷、油墨等各种领域。近年来,随着各国对环境污染问题的日益重视,使得利用各种含铁废料制造氧化铁红具有长足的发展前景和更强的生命力。

[0003] 制造晶种是氧化铁红生产过程中必不可少的一道工序,如果没有晶种的参与,只有铁片、硫酸亚铁或硝酸亚铁的料浆和空气的参与,只能得到稀薄而颜色黯淡的色浆,根本不具有颜料性质。氧化铁红颜料是一种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体,在液相中想要得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体,必须要形成结晶中心,使之依附在其上形成较大的结晶。铁红就是以预先制备好的晶种为核心,在氧化工序中生成的三氧化二铁包覆在晶种之外使得晶种长大,成为具有颜料性质的颗粒。有研究认为,如果能在制备初期获得良好的晶种,可以达到控制铁红产品产量与质量的目的,因此,晶种的制备显得尤为重要。晶种的制备常见的有硫酸盐晶种法与硝酸盐晶种法。硫酸盐晶种法是将固体绿矾配成 pH 值为 $2\sim 3$ 的溶液,形成含高铁极微少的蓝绿色透明液体,在搅拌下加入氢氧化钠,同时鼓入空气,发生剧烈的氧化反应,形成红棕色胶状悬浮体。硝酸盐晶种法是将蓬松的铁皮投入热水中,将硝酸慢慢加入反应器中,得到橘红色的几乎不沉淀的晶种。从生产成本上,硝酸法晶种成本较高,且在生产过程中,有氮氧化物气体污染物排放。但硝酸法晶种的控制没有硫酸法晶种的控制严格,且硝酸法所形成的晶种一般用于硝酸亚铁的二步氧化中,故二种晶种法都有应用。

[0004] 在使用湿法生产氧化铁红的过程中,会产生大量的含亚铁离子的酸性废水,废水的来源主要是从反应桶中分离出成品氧化铁红的水溶液,以及用水洗氧化铁红而产生的废水。此废水 pH 值约为 $3\sim 4$,偏酸性,且含有大量的亚铁离子,不能达到国家规定的废水排放标准,必须经处理后达标排放。

[0005] 对酸性废水的处理,最简单的处理方法是加碱中和。在废水中投加氢氧化钠,使废水的 pH 值提高到 $7\sim 8$,并通入空气,对废水中的亚铁离子,进行氧化,这时,随着废水的 pH 值提高,会产生大量的棕黑色沉淀物。上清液可达标排放,而沉淀下来的污泥,主要由氢氧化亚铁与氢氧化铁组成。若将其作为固废处理,既浪费了资源,也产生一定的环境污染。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种利用含亚铁盐酸性废水的污泥生产氧化铁红的晶种的方法,做到废物的综合利用,实现变废为宝。

[0007] 本发明的目的通过如下技术方案实现:

[0008] 利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种的生产方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 收集氧化铁红生产过程中产生的废水,投加氢氧化钠水溶液,调节废水的 pH 值为 8~9,并对其进行曝气 15~30 分钟,控制曝气的气水体积比为 3-10:1;

[0010] (2) 曝气后,废水中生成沉淀的氢氧化铁污泥,浓缩氢氧化铁污泥沉淀,加入 NaOH 溶液,将氢氧化铁污泥的 pH 调节至 11~13,通压缩空气进行氧化反应,控制氢氧化铁污泥的 pH 下降至 9~10,直至生成棕黄色浆料,制得氧化铁红晶种。

[0011] 为进一步实现本发明目的,所述步骤(1)中曝气的气水体积比优选为 4-8:1。

[0012] 所述氧化铁红生产过程中产生的废水为含亚铁盐废水,Fe²⁺ 含量优选为 500-660mg/L。

[0013] 所述的沉淀处理构筑物为平流式沉淀池、竖流式沉淀池等。

[0014] 相对于现有技术,本发明具有如下优点:

[0015] 本发明不同于现在常用的硫酸晶种法与硝酸晶种法。一般生产铁红是在晶核存在下,蒸汽加热,用空气氧化硫酸亚铁溶液制得浆料,经过滤、水洗和干燥等处理即得产品。铁红生产原为环保项目,但在生产中要排放大量废水,一般每吨铁红的废水排放量达 15 吨左右,废水中亚铁的平均含量为 0.1%~0.3% 左右, pH 值约为 3~4,对环境尤其是水环境造成二次污染。随着环境保护要求的提高,所有的工厂生产废水都必须经处理后达标排放。氧化铁红在生产过程中,产生的废水 pH 值约为 3~4,偏酸性,且含有大量的亚铁离子,不能达到国家规定的废水排放标准,必须经处理后达标排放。对含亚铁酸性废水的处理,最简单的处理方法是加碱中和。向废水中投加烧碱、石灰等,使废水的 pH 值提高到 8~9,并通入空气进行曝气,氧化废水中的亚铁离子,这时,随着废水的 pH 值提高,会产生大量的棕黑色沉淀物。上清液可达标排放,而沉淀下来的污泥,主要由氢氧化亚铁与氢氧化铁组成。若将其作为固废处理,既浪费了资源,又会对环境造成二次污染。

[0016] 本发明利用这种含亚铁盐的酸性废水在处理过程中产生的污泥,制备硫酸盐法或混酸法所需的氧化铁红晶种,克服现有技术处理氧化铁红厂含亚铁盐酸性废水所产生的污泥引起的二次污染问题,而且用本发明方法生产氧化铁红晶种,充分利用生产过程中的废料,减少了废物处理成本,同时大大节约了晶种的生产成本,有较好的经济效益与环境效益,符合清洁生产和循环经济的发展理念。

具体实施方式

[0017] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例对本发明作进一步说明,但需要说明的是,本发明所要求保护的并不局限于实施例所记载的范围。

[0018] 本发明将氧化铁红生产过程中产生的废水收集起来,投加氢氧化钠水溶液,调节废水的 pH 值为 8~9,并对其进行曝气 15~30 分钟,控制气水体积比为 3-10:1,使悬浮物的颜色从棕黑色,经过曝气缓慢转化为棕黄色,这是由于部分亚铁转化为三价铁造成的。曝气结束后,废水中生成大量易于沉淀的氢氧化铁、氢氧化亚铁悬浮物,沉淀下来的污泥,约

占原废水体积的 10~20%。上清液 pH 值为 7~8, 其余各项指标均满足《污水综合排放标准》GB8978-1996。

[0019] 对上述废水处理产生的污泥, 先进行沉淀浓缩, 然后向沉淀浓缩后的污泥加入 NaOH 溶液, 将污泥的 pH 调节至 11~13, 接着通压缩空气进行氧化反应, 在此过程中, 污泥的 pH 值会不断下降, 待 pH 下降至 9~10, 且基本维持不变时, 制得氧化铁红晶种。

[0020] 实施例 1

[0021] 某氧化铁红厂, 废水初始 pH 值为 3, Fe^{2+} 含量为 500mg/L, 在搅拌下每吨废水加入 NaOH 溶液 1.6L, 反应温度为 25℃, 加碱后待处理废水的 pH 值为 8.5。接着对加碱后的废水进行鼓风曝气, 控制气水比(体积比)为 5:1, 曝气时间为 15min。曝气后, 废水沉淀半小时, 上清液中 Fe^{2+} 浓度为 5.5mg/L, pH 值为 7.8、色度 20 倍(稀释倍数法测定, 稀释倍数法是测定污水色度的国家标准方法)、悬浮物 20mg/L, 符合《污水综合排放标准》GB8978-1996, 可达标排放。

[0022] 经沉淀浓缩后的污泥, 收集起来, 加入 NaOH 溶液, 将污泥的 pH 调节至 12, 通压缩空气进行氧化反应, 直至生成棕黄色浆料, X-射线衍射测定结果表明, 该浆料为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 氧化铁红晶种。

[0023] 将制备的氧化铁红晶种泵到已装满蓬松铁皮的二步氧化缸中, 加热升温至 85℃时缓慢倒入 98% 浓硫酸直至 pH 值为 4, 再投加七水硫酸亚铁溶液直至溶液中的七水硫酸亚铁浓度达到 8g/L, 将反应温度保持在 85℃左右, 间或测试浆料中的七水硫酸亚铁浓度, 随时补加。全过程在通压缩空气曝气的条件下进行。

[0024] 当浆料由原先晶种的橙黄色转变成鲜亮的桔红色时, 补加预先配制好的饱和硫酸亚铁溶液以维持氧化反应所需的亚铁离子浓度, 直至浆料反应到所需色度和亮度为止, 反应时间为 60h。

[0025] 将所得到的氧化铁红浆料经脱水、水洗、干燥即得氧化铁红产品。经检验, 利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种生产的硫酸法氧化铁红产品, 三氧化二铁含量为 96%。

[0026] 实施例 2

[0027] 某氧化铁红厂, 废水初始 pH 值为 3, Fe^{2+} 含量为 580mg/L, 在搅拌下每吨废水加入 NaOH 溶液 2L, 反应温度为 25℃, 加碱后待处理废水的 pH 值为 8.5。接着对加碱后的废水进行鼓风曝气, 控制气水比(体积比)为 8:1, 曝气时间为 20min。曝气后, 废水沉淀半小时, 上清液中 Fe^{2+} 浓度为 7mg/L, pH 值为 7.5、色度 22 倍、悬浮物 26mg/L, 符合《污水综合排放标准》GB8978-1996, 可达标排放。

[0028] 经沉淀浓缩后的污泥, 收集起来, 加入 NaOH 溶液, 将污泥的 pH 调节至 12, 通压缩空气进行氧化反应, 直至生成棕黄色浆料, X-射线衍射测定结果表明, 该浆料为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 氧化铁红晶种。

[0029] 将制备的氧化铁红晶种泵到已装满蓬松铁皮的二步氧化缸中, 加热升温至 85℃时缓慢倒入 98% 浓硫酸直至 pH 值为 4, 再投加七水硫酸亚铁溶液直至溶液中的七水硫酸亚铁浓度达到 9g/L, 将反应温度保持在 85℃左右, 间或测试浆料中的七水硫酸亚铁浓度, 随时补加。全过程在通压缩空气曝气的条件下进行。

[0030] 当浆料由原先晶种的橙黄色转变成鲜亮的桔红色时, 补加预先配制好的饱和硫酸亚铁溶液以维持氧化反应所需的亚铁离子浓度, 直至浆料反应到所需色度和亮度为止, 反

应时间为 65h。

[0031] 将所得到的氧化铁红浆料经脱水、水洗、干燥即得氧化铁红产品。经检验,利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种生产的硫酸法氧化铁红产品,三氧化二铁含量为 96.8%。

[0032] 实施例 3

[0033] 某氧化铁红厂,废水初始 pH 值为 3.5, Fe^{2+} 含量为 580mg/L,在搅拌下每吨废水加入 NaOH 溶液 2L,反应温度为 25℃,加碱后待处理废水的 pH 值为 8。接着对加碱后的废水进行鼓风曝气,控制气水比(体积比)为 3:1,曝气时间为 10min。曝气后,废水沉淀半小时,上清液中 Fe^{2+} 浓度为 10mg/L, pH 值为 7,色度 25 倍、悬浮物 30mg/L,符合《污水综合排放标准》GB8978-1996,可达标排放。

[0034] 经沉淀浓缩后的污泥,收集起来,加入 NaOH 溶液,将污泥的 pH 调节至 12,通压缩空气进行氧化反应,直至生成棕红色浆料, X-射线衍射测定结果表明,该浆料为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 氧化铁红晶种。

[0035] 将制备的氧化铁红晶种泵到已装满蓬松铁皮的第二步氧化缸中,加热升温至 85℃时缓慢倒入 65% 浓硝酸直至 pH 值为 4.5,再投加硝酸亚铁水溶液直至溶液中的硝酸亚铁浓度达到 10g/L,将反应温度保持在 85℃左右,间或测试浆料中的硝酸亚铁浓度,随时补加。全过程在通入压缩空气曝气的条件下进行。

[0036] 当浆料由原先晶种的橙黄色转变成鲜艳的桔红色时,补加预先配制好的硝酸亚铁溶液以维持氧化反应所需的亚铁离子浓度,直至浆料反应到所需色光为止,反应时间约为 68h。

[0037] 将所得到的氧化铁红浆料经脱水、水洗、干燥即得氧化铁红产品。经检验,利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种生产的硝酸法氧化铁红产品,三氧化二铁含量为 96%。

[0038] 实施例 4

[0039] 某氧化铁红厂,废水初始 pH 值为 2.9, Fe^{2+} 含量为 660mg/L,在搅拌下每吨废水加入 NaOH 溶液 2.8L,反应温度为 25℃,加碱后待处理废水的 pH 值为 8.5。接着对加碱后的废水进行鼓风曝气,控制气水比(体积比)为 10:1,曝气时间为 30min。曝气后,废水沉淀半小时,上清液中 Fe^{2+} 为 12mg/L, pH 值为 7.5,色度 30 倍、悬浮物 35mg/L,符合《污水综合排放标准》GB8978-1996,可达标排放。

[0040] 经沉淀浓缩后的污泥,收集起来,加入 NaOH 溶液,将污泥的 pH 调节至 12,通压缩空气进行氧化反应,直至生成棕黄色浆料, X-射线衍射测定结果表明,该浆料为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 氧化铁红晶种。

[0041] 将制备的氧化铁红晶种泵到已装满蓬松铁皮的第二步氧化缸中,加热升温至 85℃时缓慢倒入 65% 浓硝酸直至 pH 值为 4,再投加硝酸亚铁水溶液直至溶液中的硝酸亚铁浓度达到 4~10g/L,将反应温度保持在 85℃左右,间或测试浆料中的硝酸亚铁浓度,随时补加。全过程在通入压缩空气曝气的条件下进行。

[0042] 当浆料由原先晶种的橙黄色转变成鲜亮的桔红色时,补加预先配制好的硝酸亚铁溶液以维持氧化反应所需的亚铁离子浓度,直至浆料反应到所需色光为止,反应时间约为 65h。

[0043] 将所得到的氧化铁红浆料经脱水、水洗、干燥即得氧化铁红产品。经检验,利用含亚铁盐废水制备氧化铁红晶种生产的硝酸法氧化铁红产品,三氧化二铁含量为 97%。

[0044] 随着环境保护要求的提高,所有的工厂生产废水都必须经处理后达标排放。氧化铁红厂的废水,含有大量 Fe^{2+} 和 H^+ ,可通过加碱处理沉淀达标排放,但会产生大量物化污泥,往往容易引起二次污染,必须加以处理处置。若将其作为固废处理,既浪费了资源,也产生一定的环境污染。本发明就是从变废为宝的角度,充分利用这些物化污泥中的铁制备氧化铁红晶种。既减少了废物处理成本,同时大大节约了氧化铁红晶种的生产成本,有较好的经济效益与环境效益,符合清洁生产和循环经济的发展理念。