

超级铁精矿制备氧化铁颜料

陈婉晴^{1,2}, 王晓彤^{1,2}, 李明宇^{1,2}, 姜丽君^{1,2}

(1. 抚顺罕王傲牛矿业股份有限公司, 辽宁 抚顺 113000; 2. 辽宁省铁矿资源开发与利用专业技术创新中心, 辽宁 抚顺 113000)

摘要:近年来,国内铁精粉存在价格波动大、经济效益低等问题。本文通过以超级铁精矿为原料制备高品质氧化铁颜料可增加铁精粉附加值。考查了制备过程中各条件对颜料纯度的影响。实验表明,以抚顺某选矿厂超级铁精矿(TFe:71.81%)为原料,制得铁含量为98.20%的氧化铁黑,超出HG/T 2250—1991中一级品的铁含量3.20%;制得铁含量为97.60%的氧化铁红,超出GB/T 1863—2008中A类铁含量2.40%;制得铁含量为83.20%的氧化铁黄,超出GB/T 1863—2008中A类铁含量0.20%,三种颜料其余指标也均超出各自所规定的较优标准,为提高企业经济效益寻找另一种途径提供基础研究。

关键词:超级铁精矿;氧化铁黑;氧化铁红;氧化铁黄

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.029

中图分类号:TD981 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2025)02-0201-10

引用格式:陈婉晴,王晓彤,李明宇,等.超级铁精矿制备氧化铁颜料[J].矿产综合利用,2025,46(2):201-210.

CHEN Wanqing, WANG Xiaotong, LI Mingyu, et al. Preparation of iron oxide pigment by super iron concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 201-210.

近年来国内市场铁精粉价格波动较大,中小型厂普遍存在经济效益不高等问题,因此改善产品结构、增加产品的技术含量、生产有高附加值的氧化铁颜料成为改善企业经济效益的有效途径^[1]。

目前,国内外学者普遍利用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等分析纯药剂、硫铁矿烧渣、钛白副产品等为铁源制备氧化铁颜料^[2-3]。刘吉军等^[4]以分析纯硫酸亚铁为铁源,以NaOH作为沉淀剂,控制 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比,制得氧化铁黑;许小荣等^[5]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,利用尿素水解产生 OH^- ,反应25h后得到沉淀产物,于300℃保温1h得到球形纳米氧化铁红。以上方法具有操作简便、产率高、制得的产品结晶度高、分散性好等优点,但其原料均为化学分析纯药剂,存在原料成本相对较高等问题。孙智辉^[6]以硫铁矿烧渣为铁源,通氧气作为氧化剂,制得了纯度为97.35%~97.90%、粒径约为21nm的氧化铁黑;姚佐胜^[7]以钛白废副产品

硫酸亚铁和尿素为原料,通过尿素水解生成氧化中和碱,控制合适工艺条件,通过对氧化铁黄色光进展的控制,生产氧化铁黄313产品。以上方法具有体系稳定、产品均匀度好等优点,但原料需经除杂处理,导致操作复杂、成本增加。

本实验以抚顺某选矿厂超级铁精矿为铁源制备氧化铁颜料,探究制备过程中各个条件对产品纯度的影响,以确定较佳实验流程,具有制备成本低、工艺流程短、产品纯度高、色相好、稳定性强等优点,达到开发利用超级铁精矿的目的,为提高企业经济效益寻找另一种途径提供基础研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为抚顺市某选矿厂超级铁精矿产品,化学多元素分析见表1。

收稿日期:2022-09-19

作者简介:陈婉晴(1995-),女,助理工程师,主要从事选矿及矿物材料制备等方面的研究工作。

通信作者:李明宇(1986-),男,工程师,博士,主要从事金属矿选矿工艺研究。

表 1 超级铁精矿化学多元素分析/%
Table 1 Chemical multi-element analysis of super iron concentrate

TFe	SiO ₂	S	Mn	Al ₂ O ₃	P	Na	Cu	MgO	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
71.81	0.73	0.008	0.068	0.11	<0.01	0.13	<0.01	0.10	<0.05	0.03	<0.01

由表 1 可知，此样品全铁品位 71.81%，主要杂质 SiO₂ 含量为 0.73%，S、P 等有害元素含量都比较低，可作为生产氧化铁颜料的理想原料。

1.2 实验药剂及设备

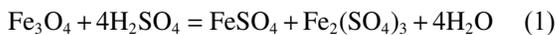
实验药剂：NaOH，分析纯；硫酸，分析纯；盐酸，分析纯；还原铁粉，分析纯；碳酸氢铵，分析纯；柠檬酸，分析纯；无水乙醇，分析纯；氟化钾，分析纯；氯化亚锡，分析纯；钨酸钠，分析纯；氟化钠，分析纯；三氯化钛，分析纯；重铬酸钾，分析纯；二苯胺磺酸钠，化学纯；磷酸，分析纯。

实验设备：XZM-100 振动磨样机；酸度计；CJJ-6 六联磁力加热搅拌器；JJ-4TA 六联电动搅拌器；BHS-2 水浴锅；GZX-9246MBE 电热鼓风干燥箱；SHZ-D (III) 循环水真空泵；SX-6-13C 高温箱式电阻炉；YZ1515x 蠕动泵；DZF6090 真空干燥箱。

1.3 实验方法

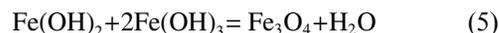
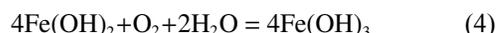
(1) 硫酸亚铁晶体的制备

将品位约 71.50% 的铁精矿粉溶于 3 mol/L 的硫酸中，用磁力搅拌器加热搅拌至铁矿粉基本溶解，进行抽滤。调节溶液浓度为 23~24°Bé（用波美比重计在溶液测得的度数来表示溶液浓度），加入过量还原铁粉，在 80 °C 的密闭条件下反应至还原铁粉不再溶解，抽滤、低温结晶。将析出晶体置于真空度为 13.3 kPa 真空干燥箱中 30 °C 烘干，最终制得纯度为 99.18% 的硫酸亚铁晶体，用于后续氧化铁颜料的制备。主要反应为：



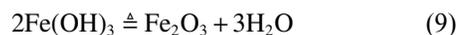
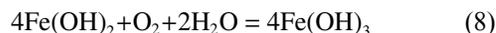
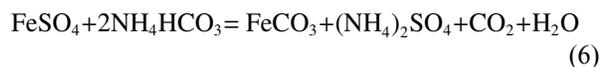
(2) 氧化铁黑的制备

将已制得的硫酸亚铁晶体及母液配制成一定浓度，置于三颈烧瓶中，边搅拌边缓慢滴入 20% NaOH 溶液至一定 pH 值，并加入分散剂，于水浴锅中反应并不断搅拌，期间定时补加与水浴锅同等温度的蒸馏水。反应结束后将沉淀物抽滤，用 50% 乙醇洗涤 2~3 次、蒸馏水多次洗涤，烘干，研磨，得到氧化铁黑产品。主要反应为：



(3) 氧化铁红的制备

将 FeSO₄ 溶液浓度调为 4°Bé，逐滴加到 30 mL 饱和 NH₄HCO₃ 溶液中，边滴入边搅拌，逐渐生成沉淀。将沉淀物抽滤、洗涤，于 70 °C 烘干。烘干后样品过 0.18 mm 筛，使样品粒度分布均匀，然后置于马弗炉中煅烧，研磨得氧化铁红产品。主要反应为：



(4) 氧化铁黄的制备

向 500 mL 浓度为 14°Bé 硫酸亚铁溶液中缓慢滴加 20.8% 的 NaOH 溶液 50 mL（氢氧化钠和七水硫酸亚铁摩尔比约 0.38，14°Bé 硫酸亚铁溶液约 380 g/L），水浴温度 30 °C，搅拌速度 400 r/min，蠕动泵转速 150 r/min 通气，溶液浓稠后，加入一定量的去离子水，搅拌升到 700 r/min，蠕动泵转速 300 r/min 通气，至 pH=3.7。静置，自然沉降，倒去上层清液，加入沉淀体积 1.5 倍的去离子水，晶种制备完成^[8-9]。将晶种稀释后，滴加 FeSO₄ 溶液，以 NaOH 溶液控制反应物 pH 值在 2.5~3.5 之间，通气反应一定时间，反应结束后将沉淀物抽滤、洗涤、真空干燥、研磨后即得氧化铁黄产品。主要反应为：



2 氧化铁颜料制备结果与讨论

2.1 氧化铁黑制备实验结果及讨论

2.1.1 FeSO₄ 溶液浓度的影响

控制反应初始 pH 值为 10，反应时间为 8 h，

搅拌速度为 200 r/min，水浴温度为 85 °C，烘干温度为 80 °C，在硫酸亚铁溶液体积为 300 mL、浓度为 2~17°Bé 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 2。

表 2 FeSO₄ 溶液浓度对结果的影响
Table 2 Effect of FeSO₄ solution concentration on the results

浓度/°Bé	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
2	1.42	黑	93.11
4	2.54	黑	94.75
6	5.73	棕黑	90.14
8	9.15	棕黑	88.38
12	12.17	棕	87.35
15	18.01	棕	78.54
17	18.80	棕	84.66

由表 2 可知，FeSO₄ 溶液浓度越高，氧化铁黑铁含量越低。在浓度为 4°Bé 时，氧化铁黑铁含量最高，达到 94.75%。由于一定时间内空气进入量有限，当溶液浓度过高时，Fe(OH)₂ 氧化会不完全，影响铁黑颜色。另外反应物浓度过高，会导致晶体缺陷增多，粒子碰撞晶体易磨损破碎，而且杂质含量相对增多，杂质进入晶体，会影响产品的纯净程度^[10]。因此 FeSO₄ 溶液浓度选为 4°Bé。

2.1.2 反应时间的影响

控制反应初始 pH 值为 10，水浴温度为 85 °C，搅拌速度为 200 r/min，烘干温度为 80 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，在反应时间为 4~12 h 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 3。

表 3 反应时间对结果的影响
Table 3 Effect of reaction time on results

反应时间/h	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
4	2.73	棕黑	90.68
6	2.60	黑	94.97
8	2.54	黑	94.75
10	2.37	黑	94.58
12	2.38	黑	94.44

由表 3 可知，反应时间为 6 h 时铁黑铁含量较高，为 94.97%。随着反应时间加长，Fe³⁺/Fe²⁺ 比值逐渐增大，产品的产量变低，颜色由初始的墨绿色逐渐加深变为棕黑色，再变黑色，至 Fe³⁺/Fe²⁺ 比值为 2.0 左右时，产品的色光较好^[11]。当反应时间为 4 h 时，反应结束时物料颜色为棕黑色，是因为

反应时间较短，有部分 Fe(OH)₂ 未氧化，在烘干过程中氧化变色，使得最终产物为棕黑色。因此反应时间选为 6 h。

2.1.3 搅拌速度的影响

控制反应初始 pH 值为 10，反应时间为 6 h，水浴温度为 85 °C，烘干温度为 80 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，在搅拌速度为 200~600 r/min 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 4。

表 4 搅拌速度对结果的影响
Table 4 Effect of stirring speed on the results

搅拌速度/(r/min)	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
200	2.60	黑	94.97
300	3.34	黑	95.22
400	2.66	黑	94.86
500	2.51	黑	94.78
600	2.43	黑	94.53

由表 4 可知，搅拌速度为 300 r/min 时，产量及铁含量均为较优值。当搅拌速度太低时，气液不能达到良好的混合状态，使空气与 Fe(OH)₂ 间接接触不够充分，氧化时间增长，铁黑颜料形成速度太慢，使颜料的颜色发暗。搅拌速度加快，空气在体系中停留时间逐渐缩短，当搅拌速度过快时，Fe(OH)₂ 的氧化程度降低，导致铁含量降低。故反应搅拌速度选为 300 r/min。

2.1.4 溶液初始 pH 值的影响

控制反应时间为 6 h，搅拌速度为 300 r/min，水浴温度为 85 °C，烘干温度为 80 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，在初始 pH 值为 8~12 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 5。

表 5 反应 pH 值对结果的影响
Table 5 Effect of reaction pH value on the results

反应pH值	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
8	3.04	棕黑	80.42
10	3.34	黑	95.22
11	2.62	黑	94.96
12	2.63	棕黑	93.61

当 pH<10 时，体系中 Fe³⁺ 完成沉淀，大量的 Fe²⁺ 离子以游离态存在，其氧化后不断对铁黑颗粒表面进行包覆，导致烘干后样品呈棕黑色，铁含量较低。当 pH>10 时，氧化速率变快，产量和铁

含量逐渐降低。因此需控制反应体系初始的 pH=10。

2.1.5 水浴温度的影响

控制反应初始 pH 值为 10，反应时间为 6 h，搅拌速度为 300 r/min，烘干温度为 80 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，在水浴温度为 65 ~ 95 °C 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 6。

表 6 水浴温度对结果的影响
Table 6 Effect of water bath temperature on the results

反应温度/°C	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
65	2.88	棕黑	94.74
75	3.22	黑	95.07
85	3.34	黑	95.22
95	2.55	黑	95.26

由表 6 可知，反应温度较低时，氧化速率较慢，脱水反应进行缓慢，合成 Fe₃O₄ 的含量较少，铁含量较低。随着温度升高，氧化速率逐渐加快，Fe(OH)₂ 与 Fe(OH)₃ 加成脱水效果越好，水浴温度超过 85 °C 时，由于溶剂蒸发过快，使铁黑粒子生成不完全，产量降低。由此，水浴温度控制在 85 °C 为宜。

2.1.6 烘干温度的影响

控制反应初始 pH 值为 10，反应时间为 6 h，搅拌速度为 300 r/min，水浴温度为 85 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，在烘干温度为 60 ~ 100 °C 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 7。

表 7 烘干温度对结果的影响
Table 7 Effect of drying temperature on the results

烘干温度/°C	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
60	3.31	黑	95.58
70	2.85	黑	95.37
80	3.34	黑	95.22
90	3.52	黑	95.28
100	2.86	黑	95.26

由实验结果可知，不同烘干温度下氧化铁黑的铁含量均达到 95% 以上，随着烘干温度升高，氧化铁黑铁含量呈缓慢的降低趋势。因为随着烘干温度的升高，铁黑颜料的耐热性能逐渐降低，在较高的温度下容易氧化成 Fe₂O₃，则 Fe₃O₄ 的含

量降低^[12]。烘干温度对反应结束时物料的颜色影响略不明显。综合考虑其铁含量及产量因素，选择 60 °C 的烘干温度为较佳条件。

2.1.7 分散剂的影响

本实验选用柠檬酸为分散剂。由图 1 可看出，未加入柠檬酸的铁黑粒径大小不一，粒度分布不均匀，团聚严重；加入柠檬酸后，柠檬酸可与 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 形成络合物，影响溶液的过饱和度，从而降低了铁黑的粒径，防止颗粒之间的团聚^[13]。因此，在实验过程中加入柠檬酸能有效提高铁黑质量。

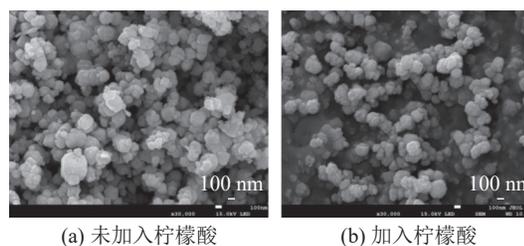


图 1 添加分散剂前后对比

Fig.1 Comparison before and after adding dispersants

控制反应初始 pH 值为 10，反应时间为 6 h，搅拌速度为 300 r/min，水浴温度为 85 °C，FeSO₄ 溶液体积为 300 mL、浓度为 4°Bé，烘干温度为 80 °C，在 1% 柠檬酸用量为 0.25 ~ 1.25 mL 范围内制备氧化铁黑，对样品铁含量的影响见表 8。

表 8 分散剂的影响
Table 8 Effect of dispersants

1%柠檬酸用量/mL	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
0.25	3.35	黑	95.54
0.5	3.33	黑	95.54
0.75	3.29	棕黑	95.29
1.25	3.31	棕黑	95.10

由表 8 可知，添加柠檬酸超过一定量后，铁含量反而下降。当柠檬酸过量后，产品中有较多的柠檬酸，影响氧化铁黑铁含量，且在反应过程中，容易产生柠檬酸铁，使铁黑颜色发棕。1% 柠檬酸用量为 0.25 mL 和 0.5 mL 时，氧化铁黑铁含量均为 95.54%，因此，选择用量为 0.25 mL，这样更有利于节能减排，降低成本。

2.1.8 烘干方式的影响

将产品置于真空干燥箱中以 60 °C 烘干样品，控制真空度为 13.3 kPa，烘干后样品与鼓风干燥箱烘干样品做对比，结果见表 9。

表9 不同烘干方式对结果的影响

条件	产量/g	反应结束时物料颜色	铁含量/%
鼓风干燥箱	3.32	黑	95.54
真空干燥箱	3.30	黑	98.20

由表9可知，改用真空干燥后，氧化铁黑铁含量明显提高，由95.54%提升至98.20%。由于样品中存在少量未氧化的Fe²⁺附着在铁黑表面，使用鼓风干燥时Fe²⁺逐渐氧化，导致铁黑铁含量降低，而真空干燥箱可避免其氧化，因此选择真空干燥样品。

2.1.9 氧化铁黑指标及分析表征

根据HG/T 2250—1991^[14]氧化铁黑颜料标准的测定方法，测定产品各项指标，结果见表10。对样品进行XRD和SEM分析，结果见图2、图3。

表10 较佳条件下制得产品的指标

项目	指标	
	一级品技术指标	检测结果
铁含量[以Fe ₃ O ₄ (105 °C烘干)表示]/%	≥95	98.20
105 °C挥发物/%	≤1.0	0.28
水溶物/%	≤0.5	0.30
筛余物(45 μm筛孔)/%	≤0.4	0.14
水悬浮液pH值	5~8	6.71
吸油量/(g/100 g)	15~25	22.60
水萃取液酸碱度/mL	≤20	12
总钙量(以CaO计)/%	≤0.3	未检出
颜色(与标样比)/%	近似-微	近似
相对着色力(与标准样比)/%	≥100	100
有机着色物的存在	阴性	阴性

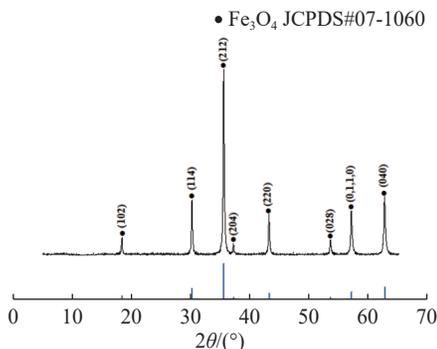


图2 氧化铁黑样品XRD

Fig.2 XRD patterns of iron oxide black samples

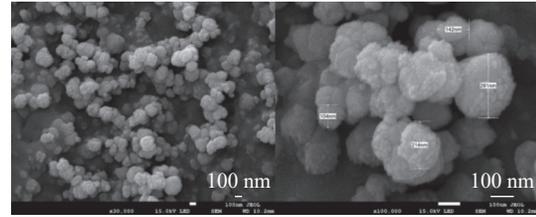


图3 氧化铁黑样品SEM分析

Fig.3 SEM analysis of iron oxide black samples

由表10的检测结果显示，氧化铁黑样品已达到HG/T 2250—1991氧化铁黑颜料标准的一级品标准。由XRD衍射图谱可知，制得氧化铁黑样品的物相组成为Fe₃O₄。由图3可以看出，所得铁黑样品的微观形态基本为球形，粒径分布约在100~300 nm。

2.2 氧化铁红制备实验结果及讨论

2.2.1 FeSO₄溶液用量的影响

控制FeSO₄溶液浓度为4°Bé，饱和NH₄HCO₃用量为30 mL，烘干温度70 °C，煅烧温度700 °C，煅烧时间40 min，在FeSO₄溶液用量为20~60 mL范围内制备氧化铁红，对样品铁含量的影响见表11。

表11 FeSO₄溶液用量的影响

FeSO ₄ 溶液用量/mL	焙烧后样品质量/g	铁含量/%	煅烧后颜色
20	0.15	97.27	橘红色
30	0.28	97.21	橘红色
40	0.38	97.41	红色
50	0.55	97.40	红色
60	0.80	97.26	红色

由表11可知，FeSO₄溶液用量越多，生成的氧化铁红样品质量越高，铁含量都超过97%，FeSO₄溶液在40 mL和50 mL时铁含量最高，因50 mL时产量较高，由此选择FeSO₄溶液较佳用量为50 mL，此时铁含量为97.40%。

2.2.2 煅烧温度的影响

控制FeSO₄溶液浓度为4°Bé、用量为50 mL，饱和NH₄HCO₃用量为30 mL，烘干温度70 °C，煅烧时间40 min，选取最低煅烧温度为500 °C^[15]，在500~850 °C的条件下对前驱体进行煅烧，结果见表12。

煅烧温度是影响氧化铁颜料晶相的重要因素。随煅烧温度的升高，煅烧后样品的质量逐渐减少，铁含量不断升高。产物的颜色随煅烧温度的升高逐渐加深，500~600 °C呈橘红色，650~

750 °C 最红，800 °C 以上颜色发紫。本实验产品要求是 α -Fe₂O₃，同时又要考虑到色泽与铁含量问题，因此确定煅烧温度为 750 °C。

表 12 煅烧温度的影响
Table 12 Effect of calcination temperature

煅烧温度/°C	煅烧后样品质量/g	铁含量/%	煅烧后颜色
500	0.58	95.71	橘红色
550	0.58	96.04	橘红色
600	0.56	96.74	橘红色
650	0.55	96.86	红色
700	0.55	97.40	红色
750	0.52	97.60	红色
800	0.51	97.56	紫红色
850	0.54	97.52	紫棕色

2.2.3 煅烧时间的影响

控制 FeSO₄ 溶液浓度为 4°Bé、用量为 50 mL，饱和 NH₄HCO₃ 用量为 30 mL，烘干温度 70 °C，煅烧温度为 750 °C，在 30~60 min 时间内进行煅烧，结果见表 13。

表 13 煅烧时间的影响
Table 13 Effect of calcination time

煅烧时间/min	煅烧后样品质量/g	铁含量/%	煅烧后颜色
30	0.54	96.37	浅红色
40	0.52	97.60	红色
50	0.52	97.50	红色
60	0.52	97.41	深红色

从表 13 中可知，煅烧温度为 750 °C 时，t=40 min 时产物质量比 t=30 min 时产物质量减少了 3.7%，说明在 30~40 min 内前驱体仍在分解，形成 α -Fe₂O₃，t=40 min 以后，产物的质量变化率保持不变。因此前驱体在 750 °C 煅烧 40 min 时已经达到恒重，继续增加煅烧时间，产物质量基本不变，同时在煅烧时间为 40 min 时，产品铁含量最高，为 97.60%，煅烧后颜色为红色，故本实验选取 40 min 为较佳煅烧时间。

2.2.4 陈化时间的影响

控制 FeSO₄ 溶液浓度为 4°Bé、用量为 50 mL，饱和 NH₄HCO₃ 用量为 30 mL，烘干温度 70 °C，煅烧温度为 750 °C，煅烧时间 40 min，在实验过程中生成沉淀后进行陈化，陈化时间为 0~3 h 范围内制备氧化铁红，结果见表 14。

表 14 陈化时间的影响
Table 14 Effect of aging time

陈化时间/h	铁含量/%
0	97.60
1	97.64
2	97.43
3	97.60

由表 14 可知，陈化时间对铁含量影响不大，浮动范围在 0.21% 左右，因此出于时间成本的考量，选择不陈化。

2.2.5 氧化铁红指标及分析表征

根据 GB/T 1863—2008^[6] 氧化铁红颜料标准的测定方法，测定产品各项指标，结果见表 15。对样品进行 XRD 及 SEM 分析，结果见图 4、5。

表 15 氧化铁红产品指标
Table 15 Product specifications of iron oxide red

项目	指标	
	较优技术指标	检测结果
铁含量[以 Fe ₂ O ₃ (105 °C 烘干) 表示]/%	≥95	97.60
105 °C 挥发物/%	≤1.0	0.14
水溶物的质量分数/%	≤0.3	0.18
水溶性氯化物和硫酸盐的质量分数/%	≤0.1	0.01
筛余物 (45 μm) /%	≤0.01	<0.01
水萃取液酸碱度/mL	≤20	12
铬酸铅的实验	不存在	不存在
总钙量/%	≤0.3	0.01
吸油量/(g/100 g)	商定	22
水悬浮液 pH 值	商定	6.41
颜色 (与标样比)	商定	近似
相对着色力 (与标样比) /%	商定	101
有机着色物的实验	不存在	不存在

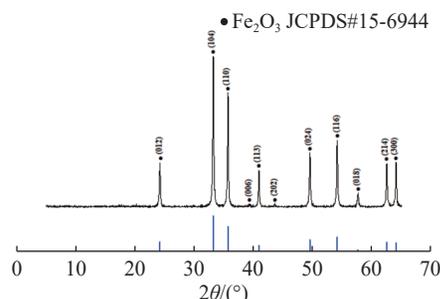


图 4 氧化铁红样品 XRD
Fig.4 XRD patterns of iron oxide red samples

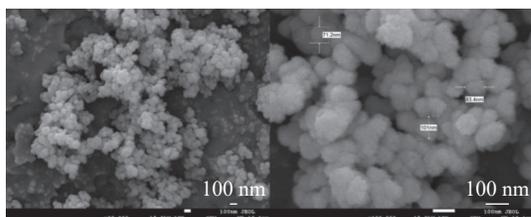


图5 氧化铁红样品 SEM

Fig.5 SEM analysis of iron oxide red samples

由表15可以看出，制得的氧化铁红样品各项指标达到氧化铁红颜料 GB/T 1863—2008 中规定的较优标准。由图4的XRD衍射图谱可知，样品的物相组成为Fe₂O₃，图中除了Fe₂O₃的衍射峰外，无其他衍射峰，说明产物纯度高；衍射峰比较尖锐，说明产物结晶性好。由图5的SEM分析可知，产物微观形态为球形，平均粒度达到100 nm左右。

2.3 氧化铁黄制备实验结果及讨论

2.3.1 反应时间的影响

在晶种比为0.30，水浴温度85℃，搅拌速度为400 r/min，蠕动泵转速300 r/min通气的条件下，改变反应时间为4~14 h，探究反应时间对铁黄合成的影响。实验结果见表16。

表16 反应时间对铁黄合成的影响

Table 16 Effect of reaction time on synthesis of ferric yellow

反应时间/h	颜色	铁含量/%	产量/g
4	浅黄色	80.68	3.97
6	浅黄色	81.27	6.22
10	黄色	82.03	8.13
12	黄色	82.35	10.21
14	黄色	82.47	11.14

从表16可以看出，反应时间越长，铁黄铁含量和产量越高。因为反应时间长，有利于Fe²⁺和氧分子充分的反应，使铁黄粒子更好的生成。t=12 h比t=10 h铁含量和产量分别增加0.32%和25.58%；反应时间进行到14 h时，铁含量和产量较t=12 h时分别提高0.12%和8.13%，t=14 h铁含量和产量提高并不明显，因此，选择反应时间为12 h，这样更有利于节能减排，降低成本。

2.3.2 晶种比的影响

在水浴温度85℃，搅拌速度为400 r/min，蠕动泵转速300 r/min通气，反应时间为12 h的条件下，考查晶种比（晶种体积：14°Bé硫酸亚铁溶液体积）对铁黄的影响。实验结果见表17。

表17 晶种比的影响
Table 17 Effect of crystal seed ratio

晶种比	颜色	铁含量/%	产量/g
0.18	浅黄色	82.08	9.68
0.24	浅黄色	81.99	9.41
0.30	黄色	82.35	10.21
0.32	黄色	82.78	10.68
0.36	黄色	83.20	10.63
0.40	黄色	82.51	9.86
0.42	深黄色	82.08	9.97
0.45	深黄色	82.38	8.36
0.48	黄色偏红	82.86	8.34

由表17可以看出，晶种比在0.18~0.24时，晶种比小，铁黄氧化速度快，因此铁黄颜色不易控制，且铁含量较低，质量难以保证；晶种比在0.30~0.40时，铁黄颜色明显加深，在晶种比为0.36时，铁含量较高，为83.20%，此时产量为10.63 g，产量相对较高；晶种比在0.42~0.48时，晶种比过大，会使反应液过于浓稠，阻碍氧化反应的进行，使铁黄铁含量下降，颜色也发暗。因此在晶种比为0.36时最为合适。

2.3.3 搅拌速度的影响

在晶种比为0.36，水浴温度85℃，蠕动泵转速300 r/min通气，反应时间为12 h的条件下，改变搅拌速度为300~600 r/min，探究搅拌速度对铁黄合成的影响。实验结果见表18。

表18 搅拌速度的影响

Table 18 Effect of stirring speed

搅拌速度/(r/min)	颜色	铁含量/%	产量/g
300	黄色偏白	82.81	8.07
400	黄色	83.20	10.63
500	黄色	82.61	10.38
600	黄色	82.35	10.34

表18显示，当搅拌速度为400 r/min时，铁黄铁含量最高为83.20%。速度低于400 r/min时，Fe²⁺和氧分子不能充分的接触，使铁黄颜色偏白，铁含量下降，产量也明显降低；速度高于400 r/min时，由于速度太高，易将已经形成的铁黄粒子打散，使铁含量和产量降低。因此，搅拌速度为400 r/min为宜。

2.3.4 水浴温度的影响

在晶种比为 0.36, 搅拌速度为 400 r/min, 蠕动泵转速 300 r/min 通气, 反应时间为 12 h 的条件下, 改变水浴温度为 65~95 °C, 探究水浴温度对铁黄合成的影响, 实验结果见表 19。

表 19 水浴温度的影响
Table 19 Effect of water bath temperature

水浴温度/°C	颜色	铁含量/%	产量/g
65	黄色偏白	82.02	6.08
75	黄色	82.00	7.74
85	黄色	83.20	10.63
95	黄色偏红	82.97	10.27

表 19 表明, 水浴温度为 85 °C 时, 铁黄的质量较好, 铁含量和产量分别为 83.20% 和 10.63 g。温度过高, Fe²⁺扩散速度快, 使向结晶中心扩散的 Fe²⁺还未被氧化就进入晶格, 产生黑色 Fe₃O₄, 降低铁黄回铁含量和产量; 温度过低, 会使 Fe²⁺氧化不充分, 铁黄颜色偏白, 影响铁黄质量。因此, 实验时水浴温度为 85 °C 较好。

2.3.5 通气的影响

在晶种比为 0.36, 水浴温度 85 °C, 搅拌速度为 400 r/min, 反应时间为 12 h 的条件下, 探究蠕动泵转速 300 r/min 通气和不通气对铁黄合成的影响。实验结果见表 20。

表 20 通气的影响
Table 20 Effect of ventilation

是否通气	颜色	铁含量/%	产量/g
通气	黄色	83.20	10.63
不通气	深黄色	82.38	7.25

由表 20 可知, 铁黄在通气的条件下, 比不通气时铁含量提高 0.82%, 产量提高 46.62%, 铁含量基本保持恒定, 产量提高较为明显。因为氧化反应是一个固、液、气三相间的反应, 通气可供氧充足, 有利于氧气与反应物充分接触, 使颜料粒子均匀分布, 有利于氧化反应的进行, 从而提高产品质量。因此确定实验在转速为 300 r/min 通气下进行。

2.3.6 氧化铁黄指标及分析表征

根据氧化铁黄颜料标准的测定方法, 测定产品各项指标, 结果见表 21。对样品进行 XRD 和 SEM 分析, 结果见图 6、7。

表 21 氧化铁黄产品指标

Table 21 Product specifications of iron oxide yellow

项目	较优技术指标	检测结果
铁含量[以Fe ₂ O ₃ (105 °C烘干)表示]/%	≥83	83.20
105 °C挥发物/%	≤1.0	0.82
水溶物的质量分数/%	≤0.5	0.26
水溶性氯化物和硫酸盐的质量分数/%	商定	0.01
筛余物 (45 μm) /%	≤0.01	<0.01
水萃取液酸碱度/mL	≤20	11.6
铬酸铅的实验	不存在	不存在
总钙量/%	≤0.3	0.06
吸油量/ (g/100 g)	商定	31.40
水悬浮液pH值	商定	5.68
颜色 (与标样比)	商定	近似
相对着色力 (与标样比) /%	商定	99.9
有机着色物的实验	不存在	不存在

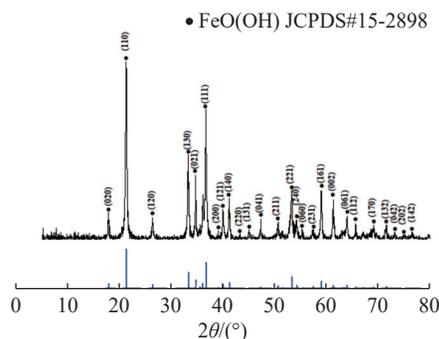


图 6 氧化铁黄样品 XRD
Fig.6 XRD patterns of iron oxide yellow samples

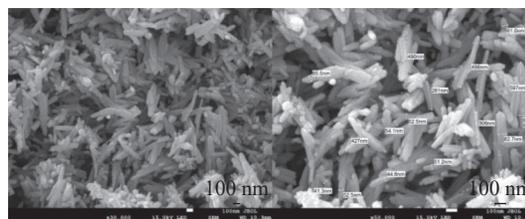


图 7 氧化铁黄样品 SEM
Fig.7 SEM analysis of iron oxide yellow samples

由表 21 可以看出, 制得的氧化铁黄样品各项指标达到氧化铁黄颜料 GB/T 1863—2008 中规定的较优标准。由图 6 的 XRD 衍射图谱可知, 样品的物相组成为 FeOOH, 由图 7 的 SEM 分析可知, 产物微观形态为针形, 平均粒度短径约 53 nm, 长径约为 430 nm。

3 结 论

(1) 超级铁精矿全铁品位 71.81%, 主要杂

质 SiO₂ 含量为 0.73%，S、P 等有害元素含量都较低，可作为生产氧化铁颜料的理想原料。

(2) 制得的氧化铁黑产品各项指标均达到 HG/T 2250—1991 规定的一级品标准，其中铁含量为 98.20%，超出标准 3.20%，物相组成为 Fe₃O₄，微观形态基本为球形，粒径分布约在 100~300 nm；制得氧化铁红产品各项指标均达到 GB/T 1863—2008 中规定的较优标准，其中铁含量为 97.60%，超出标准 2.40%，产品的物相组成为 Fe₂O₃，微观形态为球形，平均粒度达到 100 nm 左右；制得氧化铁黄产品各项指标均达到 GB/T 1863—2008 中规定的较优标准，其纯度为 83.20%，产品的物相组成为 FeOOH，微观形态为针形，平均粒度短径约 53 nm，长径约为 430 nm。

(3) 以超级铁精矿为铁源合成氧化铁颜料具有功能化应用价值，制备的氧化铁颜料具有成本低、工艺流程短、产品纯度高、色相好、稳定性强等优点，对铁精矿提纯及提高企业经济效益提供有效的技术支持。

参考文献：

[1] 韩俊红, 李纪磊, 吴金甜, 等. 安徽金安矿业铁精粉提纯实验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(5):31-37.
HAN J H, LI J L, WU J T, et al. Experimental study on purification of iron concentrate powder in Jin'an Mining Company, Anhui Province[J]. Non-ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(5):31-37.

[2] 史政良, 严海军, 周玉娟. 甘肃某石煤钒矿焙烧灰渣综合利用工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):158-163.
SHI Z L, YAN H J, ZHOU Y J. Research on comprehensive utilization of roasting ash and slag from a stone coal vanadium mine in Gansu Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):158-163.

[3] 钱有军, 裴晓东, 骆艳华, 等. 钛白副产物硫酸亚铁净化液制备高品质氧化铁红实验[J]. 金属矿山, 2021(541):211-215.
QIAN Y J, PEI X D, LUO Y H, et al. Preparation of high quality iron oxide red from ferrous sulfate purification solution of titanium white byproduct[J]. Metal Mine, 2021(541):211-215.

[4] 刘吉军, 李明玉, 卢峰, 等. 共沉淀法制备氧化铁黑的影响因素研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2):139-143.
LIU J J, LI M Y, LU F, et al. Study on the influencing factors of coprecipitation for the preparation of iron oxide black[J].

Modern Chemical Industry, 2018, 38(2):139-143.

[5] 许小荣, 李建芬, 肖波, 等. 均匀沉淀法制备纳米氧化铁及工艺优化[J]. 无机盐工业, 2009, 41(6):14-16.
XU X R, LI J F, XIAO B, et al. Preparation of nano ferric oxide by homogeneous precipitation method and process optimization[J]. Inorganic Salt Industry, 2009, 41(6):14-16.

[6] 孙智辉. 硫铁矿烧渣制备纳米氧化铁黑研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
SUN Z H. Preparation of nano-sized iron oxide black from pyrite cinder [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.

[7] 姚佐胜. 尿素水解法合成氧化铁黄技术研究[J]. 辽宁化工, 2016, 45(10):1267-1270.
YAO Z S. Study on synthesis of iron oxide yellow by urea hydrolysis[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(10):1267-1270.

[8] 郑为国, 于鹏浩, 施险峰, 等. 氧化铁黄晶种工艺优化[J]. 上海化工, 2019, 44(10):8-12.
ZHENG W G, YU P H, SHI X F, et al. Optimization of ferric oxide topaz seed technology[J]. Shanghai Chemical Industry, 2019, 44(10):8-12.

[9] 汤瑞湖. 氨法制备铁黄颜料工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
TANG R H. Study on preparation of iron yellow pigment by ammonia method [D]. Changsha: Central South University, 2004.

[10] 张文学. 酸洗废液资源化: 纳米四氧化三铁的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2015.
ZHANG W X. Recycling of pickling waste liquid: Preparation and performance of nano trioxide [D]. Harbin: Harbin Normal University, 2015.

[11] 孙晓庆, 杜松松. 功能型新材料氧化铁黑工业废副清洁法生产技术研究[J]. 辽宁化工, 2019, 48(1):70-73.
SUN X Q, DU S S. Research on the production technology of iron oxide of functional new material[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(1):70-73.

[12] 王家伟, 李安静, 王海峰. 硫酸渣加碱焙烧过程中富铁效果研究[J]. 矿产综合利用, 2016(5):88-91.
WANG J W, LI J J, WANG H F. Study on the effect of iron-rich iron in sulfate slag and alkali roasting[J]. Multipurpose Utilization of Minerals, 2016(5):88-91.

[13] 王春雨. 阴离子型表面活性剂对 ZnO 微/纳结构的形貌调控[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2015.
WANG C Y. Morphology regulation of ZnO micro/nano

structure by anionic surfactants [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2015.

[14] 中华人民共和国化工行业标准. HG/T 2250—1991 氧化铁黑颜料[S]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

Chemical industry Standard of the People's Republic of China. Iron oxide black pigment HG/T 2250 —1991[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[15] 郝晓斌. 硫铁矿烧渣制备软磁铁氧体原料的研究[D].

武汉: 武汉理工大学, 2007.

HAO X B. Preparation of soft ferrite from pyrite cinder [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.

[16] 中华人民共和国国家标准. GB/T 1863—2008 氧化铁颜料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

National standards of the People's Republic of China. GB/T 1863—2008 Iron oxide pigment [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

Preparation of Iron Oxide Pigment by Super Iron Concentrate

CHEN Wanqing^{1,2}, WANG Xiaotong^{1,2}, LI Mingyu^{1,2}, JIANG Lijun^{1,2}

(1.Fushun Hanking Aoniu Mining Co., Ltd., Fushun 113000, Liaoning, China; 2. Professional Technology Innovation Center for Development and Utilization of Iron Ore Resources, Fushun 113000, Liaoning, China)

Abstract: In recent years, there are some problems in domestic iron powder price fluctuation and low economic benefits. By using super iron concentrate as raw materials to prepare high quality iron oxide pigment, the added value of iron essence powder can be increased. The effect of various conditions in the preparation process on the pigment purity was investigated, and the results showed that iron oxide black with iron content of 98.20% was obtained using super iron concentrate (TFe: 71.81%) from a concentrator in Fushun, which was 3.20% higher than that of HG/ T 2250—1991 medium grade. The iron oxide red with iron content of 97.60% was obtained, which was 2.40% higher than that of class A iron in GB/T 1863—2008. The iron oxide yellow with an iron content of 83.20% was obtained, which was 0.20% higher than the iron content of class A in GB/ T 1863—2008. The other indexes of the three pigments also exceeded their respective optimal standards, which provides basic research for finding another way to improve the economic benefits of enterprises.

Keywords: Super iron concentrate; Iron oxide black; Iron oxide red; Iron oxide yellow