

科研开发

氧化铁黄晶种工艺优化

郑为国¹ 于鹏浩² 施险峰² 陈永杨¹ 马利群² 马杰¹

1 上海理工大学理学院化学系 (上海 200093)

2 上海华谊集团技术研究院 (上海 200241)

摘要 以硫酸亚铁与氢氧化钠反应生成氧化铁黄 313 晶种的工艺条件为基础,考察了反应温度、硫酸亚铁与氢氧化钠的物质的量比、初始 Fe^{2+} 质量浓度、通气速率、反应时间以及反应过程中补水对氧化铁黄晶种质量的影响,并对实验产物进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和粒径表征,从而优化工艺。结果表明:在 $30\text{ }^\circ\text{C}$,初始 Fe^{2+} 质量浓度为 0.38 g/mL ,硫酸亚铁与氢氧化钠的物质的量比为 0.38 ,初始通气速率为 2 L/min 、补水后改为 4 L/min 的条件下,所制得的铁黄晶种呈土黄色,物相组成为 $\alpha\text{-FeOOH}$,粒径均一性较好且形貌为针状。该研究为后期得到质量较优的铁黄成品奠定了基础。

关键词 氧化铁黄 313 硫酸亚铁 晶种 $\alpha\text{-FeOOH}$ 工艺优化

中图分类号 TQ 624

氧化铁黄又称为羟基氧化铁,通常简称为铁黄,化学分子式为 FeOOH ,颜色为黄色^[1];其化学性质稳定,具有良好的颜料特性(比如其着色力和遮盖力均很高),因而被广泛应用于涂料、橡胶和塑料工业中^[2]。我国是生产氧化铁颜料的大国,产量大约占世界总产量的 70%,现有氧化铁生产厂家 90 多家。但是存在如下两个问题:(1) 产能相对过剩。氧化铁颜料行业产能相对过剩和低端竞争是当下行业面临的主要问题。(2) 环保压力增大。目前国家环保监察力度加大,节能减排和绿色环保是氧化铁企业发展的关键。因此调整产业结构,优化制备工艺,使氧化铁颜料行业朝科技水平高、经济效益好、绿色环保污染少的方向发展尤为重要^[3]。

铁黄的制备首先要经过一个晶种生成的过程,晶种的质量与铁黄成品的质量息息相关。没有晶种的参与,铁皮、硫酸亚铁溶液在空气条件下反应只可以得到颜色暗淡且稀薄的色浆,而不能形成所需的颜料。这是因为铁黄是晶体结构,想要得到质量较好的铁黄颜料,要先形成晶核^[4]。本研究以宜兴华谊着色科技有限公司生产的铁黄 313 晶种制备条件为背景,研究了晶种制备反应的条件,并对样品进行了粒径、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等表

征,进而对晶种制备条件进行工艺优化。

1 实验原理

铁黄晶种的形成主要可以分为两部分,首先是在滴加碱的时候形成氢氧化亚铁胶体,然后氢氧化亚铁胶体再逐渐氧化形成铁黄晶种。

(1) 氢氧化亚铁胶体的形成

将氢氧化钠滴加到硫酸亚铁溶液中立刻有白色的氢氧化亚铁固体析出,反应方程式见式(1)。



(2) 晶核的形成

将形成的氢氧化亚铁进一步氧化,即可得到晶种,反应方程式见式(2)。



晶核形成是一个比较复杂的过程,在反应过程中,反应液会变稠,因此需补加适量清水。同时,在这个阶段颜色也会有所改变,由初始的墨绿色转变为黄绿色再转为最后的土黄色。氢氧化亚铁转化为三价铁晶种是一个复杂的过程,因为质量浓度、溶液 pH、温度等条件的变化会导致形成不同晶形的 FeOOH ,甚至会变成其他晶形^[5],所以必须将反应过程中的各个条件严格控制在规定的范围内。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

SU 8010 200 kV 扫描电子显微镜,日立高新技术集团;AXIS Ultra DLD X 射线衍射仪,日本岛津制作所;激光粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司。

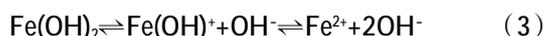
2.2 实验方法

将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 置于 1 000 mL 三口烧瓶中,加入去离子水,充分搅拌至溶液澄清,快速滴加 NaOH 溶液然后通入空气,当反应至溶液充分黏稠时补加适量水,反应液颜色转为黄色且 pH 达到 3.7 时晶种即制备完毕。

3 结果与讨论

3.1 晶种制备过程中溶液 pH 随时间的变化

晶种制备过程中溶液 pH 随时间的变化曲线如图 1 所示。由图 1 可知:在反应前期,pH 随时间下降很快,这是因为滴加进溶液中的 NaOH 与 Fe^{2+} 反应,从而消耗了碱;随着反应进行到中期,pH 几乎不变,说明 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解速率等于 Fe^{2+} 的氧化速率,达到了溶解 - 氧化动态平衡过程,溶液中存在如下溶解平衡式:



当 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 接近溶解完全时,(3)式的溶解平衡会被打破,pH 会很快降低,此时晶种制备过程也基本结束^[6]。

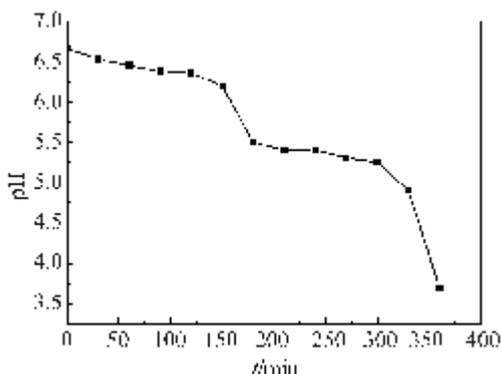


图 1 晶种制备过程中 pH 随时间变化曲线

3.2 反应温度对晶种的影响

晶种液中有大量 Fe^{2+} , 温度较高可能会导致一部分亚铁氧化生成非晶形的沉淀从而影响晶种的质

量,并且温度过高会生成 Fe_3O_4 。固定反应液中初始 Fe^{2+} 质量浓度为 0.38 g/mL, NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 0.38, 初始空气流量为 2 L/min, 转速为 400 r/min, 补水后空气流量为 4 L/min, 转速为 900 r/min, 以 pH=3.7 为反应终点, 在温度 15~35 °C 以及 60 °C 分别做了平行对比试验, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 温度升高, 晶种制备速度加快, 时间缩短。这是因为温度升高有利于气体向液相中扩散, 促进 Fe^{2+} 的氧化沉淀^[7]。但是当温度较高时, 晶种颜色变暗, 主要是因为过高的温度使得 Fe^{2+} 快速扩散, 还未氧化就向结晶中心扩散而进入晶格中^[8], 从而生成非晶形的沉淀(主要是黑色的 Fe_3O_4), 影响晶种的质量。通过 XRD 对比发现(见图 2), 在室温左右形成单一的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相, 但是当温度为 60 °C 时, 就会混有杂晶, 这一结果与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微晶生成相图吻合。

表 1 不同温度下晶种的颜色、反应时间与粒径

温度 / °C	颜色	反应时间 / min	D(0.5) / μm
15	浅黄色	355	4.078
20	土黄色	298	4.824
25	土黄色	271	5.689
30	黄色	260	6.194
35	暗黄色	215	6.291
60	棕黄色	164	

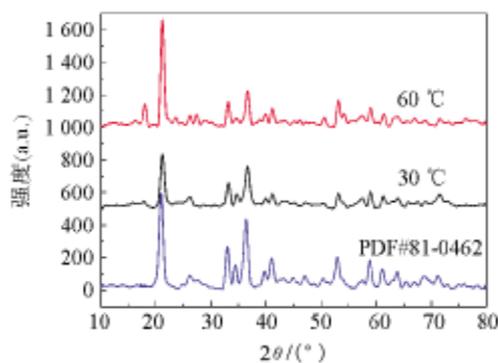


图 2 不同温度下产物的 XRD 图

另外, 对比不同温度下产物的 SEM 图(见图 3), 发现随着温度的不同, 晶体形貌也会有所变化, 主要体现在: 较高温度下晶种的形貌比低温下的更加细长, 温度越高, 粒子长轴越长, 但短轴几乎不变; 温度低于 25 °C 时, 生成的晶种粒子容易断裂。这一结果与晶种的粒径数据相吻合。考虑到后期铁黄晶种的二次氧化主要是晶核外延氧化生长, 对晶种形貌的影响较为重要, 因而反应温度取 25~30 °C。

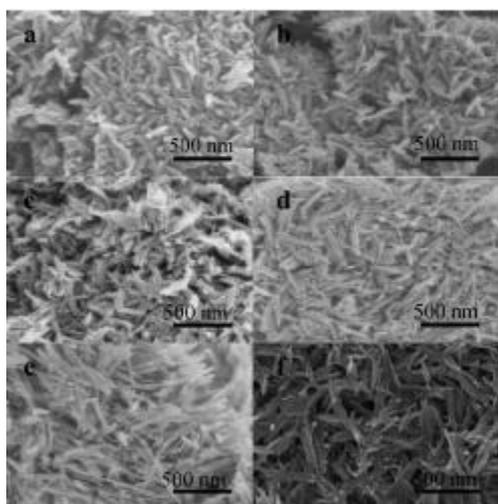


图 3 不同温度下产物的 SEM 图(a-f 分别为 15, 20, 25, 30, 35, 60 °C 下产物的 SEM 图)

3.3 初始 Fe^{2+} 质量浓度对晶种的影响

初始质量浓度是影响产品质量的重要指标,也是实际工业生产中衡量效益的指标。固定 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 0.38, 温度为 30 °C, 初始空气流量为 2 L/min、转速为 400 r/min, 补水后空气流量为 4 L/min、转速为 900 r/min, 以 $\text{pH}=3.7$ 为反应终点, 在质量浓度 0.34~0.43 g/mL 之间分别做了 5 组平行对比试验。不同初始 Fe^{2+} 质量浓度对晶种生成反应的影响如表 2 所示。从表 2 可以看出, 初始 Fe^{2+} 质量浓度越高, 反应时间越长。因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 晶核生成速率可以表示为^[9]:

$$\omega = k \frac{C}{L} \quad (4)$$

其中: c 为析出物质的浓度, L 为溶解度, k 为比例常数。当 L 非常小的时候, 浓度越高, 晶核生成速率也就越快。因此, 高浓度的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 反应, 可以得到数量多且粒子较小的晶种, 反之则得到数量少且粒子较大的晶种。产物粒径数据也证明了这一点: 低浓度时的晶种粒径要大于高浓度时的粒径。但是当浓度过高时, 晶种液过于黏稠, 致使空气扩散速率变慢, 从而影响氧化过程中的气液传质, 导致部分粒子氧化不均, 粒径变大。要在之后的氧化过程中得到产量大且颜色、质量较高的铁黄成品, 需要提高初始 Fe^{2+} 质量浓度。考虑到实际生产中的能耗等问题, Fe^{2+} 质量浓度取 0.38 g/mL。

3.4 加碱量对晶种的影响

晶种制备阶段, 加碱量会直接影响初始溶液的 pH , 进而影响氧化速率以及晶种的大小。采用酸法

表 2 不同初始 Fe^{2+} 质量浓度下晶种的颜色、反应时间与粒径

$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	颜色	反应时间 /min	$D(0.5)/\mu\text{m}$
0.34	暗黄色	262	5.689
0.36	浅黄色	271	4.758
0.38	土黄色	277	4.510
0.40	黄色	294	4.233
0.43	黄色	357	5.694

制备铁黄晶种, 因而 pH 不可过高。固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度为 0.38 g/mL, 温度为 30 °C, 初始空气流量为 2 L/min、转速为 400 r/min, 补水后空气流量为 4 L/min、转速为 900 r/min, 以 $\text{pH}=3.7$ 为反应终点, 在 $n(\text{NaOH}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0.28\sim 0.47$ 之间分别做了 5 组平行对比试验。表 3 为不同加碱量对晶种的颜色、反应时间及粒径等的影响情况。

从表 3 中可以发现, 加碱量过大时, 反应时间会明显变长。这是因为: 加碱量大时, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会变多, 从而导致晶种液过于黏稠, 使得空气分布不均, 降低 Fe^{2+} 的扩散速率, 从而使反应时间变长。加碱量过低时也会影响反应速率, 这是因为反应初始 pH 如果太低会影响晶种成核速率。结合晶种生成相图, $n(\text{NaOH}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 一般取 0.38。

表 3 不同加碱量时晶种的颜色、反应时间与粒径

$n(\text{NaOH}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	颜色	反应时间 /min	$D(0.5)/\mu\text{m}$
0.28	浅黄色	285	4.939
0.33	浅黄色	271	4.574
0.38	土黄色	302	4.510
0.43	土黄色	314	4.736
0.47	暗黄色	399	5.511

3.5 通空气量对晶种的影响

根据公式(2)可知, 晶种制备过程主要是将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 因而通空气量会直接影响反应速率与晶体形态。固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度为 0.38 g/mL, NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 0.38, 温度为 30 °C, 初始转速为 400 r/min, 补水后转速为 900 r/min, 以 $\text{pH}=3.7$ 为反应终点, 分别做了以下 4 组平行试验: (1) 补水前通气量为 1 L/min, 补水后调至 4 L/min; (2) 补水前通气量为 2 L/min, 补水后调至 4 L/min; (3) 整个反应过程通气量皆为 2 L/min; (4) 整个反应过程通气量皆为 4 L/min。结果如表 4 所示。表 4 表明, 通空气量越大, 反应速率越快, 并且在补水后适量加大空气量有利于得到颗粒较小的晶

种颗粒。但是空气流量太大会造成晶种液激烈翻滚,从而导致晶种粒子的表面扩散层厚度减小,致使部分晶种粒子长大后形成的颗粒大小不一^[10],最终影响产品的质量。所以,空气量应使晶种液既不沉降,也不过量翻滚,且通气应分布均匀。结合实验数据,选择初始通气量为 2 L/min,补水后调整为 4 L/min。

表 4 不同通气量下晶种的颜色、反应时间与粒径

通空气量 / (L·min ⁻¹)	颜色	反应时间 /min	D(0.5)/μm
1~4	土黄色	351	5.879
2~4	土黄色	277	4.510
2	土黄色	335	5.230
4	黄色	191	5.434

3.6 通气时间对晶种的影响

不同反应时间产物的 XRD 及 SEM 图分别见图 4、图 5。从图 4 和图 5 可以看出,通气时间对晶种的影响较为明显。在反应前期 0.5 h,晶种液中大部分为絮状物,只有少部分形成针状,且为粗短型。这是因为前期晶种液的 pH 较高,存在白色悬浮物,溶液中存在大量 Fe(OH)₂,氧化得到的 α-FeOOH 很少,所以溶液中粒子粒径较大并呈现出深蓝绿色。随着反应的进行,pH 逐渐降低,且溶液中的非晶态物质也会转化成一种中间体。生成中间体是形成 FeOOH 的重要一步,目前大多数人公认该中间体以绿锈为主,成分为 Fe(OH)₂·4Fe(OH)₃·FeSO₄·xH₂O,是一种由氧桥键和羟桥键连接起来的六角层状结构中间物。该物质极不稳定,当体系 pH 小于 6 时,就会分解,同时伴有 α-FeOOH 生成^[11],晶种液的颜色会继续变深,粒径也会进一步减小。反应 1.5 h 后,溶液中絮状物变少,粗短型针状逐渐变成细长型,此时溶液呈现墨绿色。当晶种液经历过变黏稠并补水阶段后,颜色会逐渐向黄相转变。这是因为 pH 的降低使得中间体溶解,非晶态物质向 α-FeOOH 转变,粒径也逐渐减小。因此,晶种的形成过程是一个由非晶态向晶态转变的过程,制备结束后,溶液中存在大量的 α-FeOOH,即铁黄晶种。从图 5 可看出:反应 4.5 h 后,晶种易团聚且粒度细小,长轴约为 150~250 nm,短轴约为 30~50 nm。

3.7 反应过程中补水时间对晶种的影响

大约在反应进行到 3.0 h 的时候,晶种液开始变黏稠,固定 FeSO₄·7H₂O 的质量浓度为 0.38 g/mL,温

表 5 通气时间对晶种的影响

通气时间 /h	晶种颜色	pH	D(0.5)/μm	晶种组成
0.5	深蓝绿色	6.55	7.861	非晶态
1.5	墨绿色	6.15	6.708	少量 α-FeOOH
3.0	黄绿色	5.87	5.787	大量 α-FeOOH
4.5	土黄色	3.88	4.510	α-FeOOH

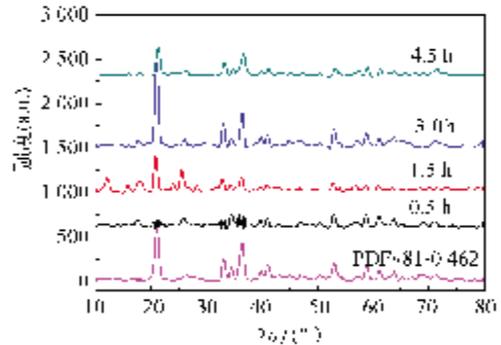


图 4 不同反应时间产物的 XRD

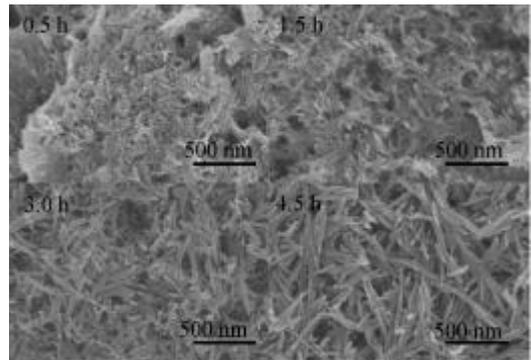


图 5 不同反应时间产物的 SEM 图

度为 30 ℃,初始空气流量为 2 L/min、转速为 400 r/min,补水后空气流量为 4 L/min、转速为 900 r/min, n(NaOH) : n(FeSO₄·7H₂O)=0.38,以 pH=3.7 为反应终点,分别做了两组试验:(1) 在晶种液变稠时补加适量水;(2) 在反应初始即将变稠阶段所加的水加入。结果见表 6。从表 6 可以发现,晶种液变稠时不补水会使得反应时间变长,同时晶种的粒径也有很大的变化。这可能是因为在反应过程中,晶种液过于黏稠不利于空气的分布,从而影响反应速率并造成局部区域粒子氧化不充分,粒径变大。所以,在晶种液变黏稠时补加适量水有利于晶种的生成。

表 6 不同补水时间下晶种的颜色、反应时间与粒径

补水时间	颜色	反应时间 /min	D(0.5)/μm
晶种液变黏稠时	土黄色	277	4.510
反应初始阶段	土黄色	294	20.436

4 结论

通过对硫酸亚铁制备铁黄晶种过程的研究,得出以下结论:温度高、初始 Fe^{2+} 质量浓度低、加碱量低、通气速率大时,晶种生成速率快,但是晶种粒径较大;室温、初始 Fe^{2+} 质量浓度较高,加碱量和通空气量适中条件下,虽然晶种生成速率稍慢,但是可以得到粒径较小的晶种,为后期铁黄的氧化奠定基础。因此,温度、 Fe^{2+} 质量浓度、加碱量、通气速率对晶种的影响是相辅相成的。

(1) 铁黄晶种形成过程是一个由非晶态转变为晶态的过程。在此期间,颜色的变化过程为:墨绿色→蓝绿色→黄绿色→土黄色。

(2) 铁黄晶种制备的较优工艺条件为:温度为 $26\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{NaOH}):n(\text{FeSO}_4)=0.38$, 初始通气速率为 2 L/min , 补水后通气速率为 4 L/min , 初始 Fe^{2+} 质量浓度为 0.38 g/mL 。

参考文献:

- [1] SHEYDAEI M, ABER S, KHATAE A. Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 392: 229-234.
- [2] 潘国祥, 陈健, 倪哲明, 等. 包覆型氧化铁黄颜料微结构与耐热性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(1): 75-80.
- [3] 林治华. 面临新挑战, 抓住新机遇, 不断提升行业核心竞争力——2018年上半年氧化铁行业经济运行情况分析[J]. 中国涂料, 2018, 33(8): 11-16.
- [4] PAN G X, SHENG Q W, CHEN J, et al. Thermal resistant properties improvement of iron oxide yellow pigment via coating substances containing aluminum [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(2): 308-313.
- [5] BARIK R, JENA B K, MOHAPATRA M. Metal doped mesoporous FeOOH nanorods for high performance super-capacitors[J]. Rsc Advances, 2017, 7(77): 49 083-49 090.
- [6] ENCINA E R, DISTASO M, TAYLOR R N K, et al. Synthesis of goethite α -FeOOH particles by air oxidation of ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions: insight on the formation mechanism[J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15(1): 194-203.
- [7] WAN G Q, LV F F, YANG Y Q, et al. Synthesis of iron oxide yellow from spent pickling solutions[R]. Proceedings of 2016 International Symposium on Materials Application and Engineering, ChiangMai: 2016.
- [8] 吴鹏辉, 贾定田, 许文杰, 等. 钛白副产物硫酸亚铁制备氧化铁黄[J]. 过程工程学报, 2016, 16(2): 310-316.
- [9] 程文敢. 硫酸法钛白副产硫酸亚铁制取氧化铁红的研究[J]. 福建化工, 2000(2): 25-27, 32.
- [10] ZHANG D M, LI M Y, CHEN F, et al. Preparation of ammonium iron blue from titanium white by-product and iron oxide yellow waste liquid and influence of process conditions on NH_4^+ content[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(6): 83-86.
- [11] 孟哲. 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中出现的绿色物质[J]. 化学世界, 2006(7): 445-446.

收稿日期: 2019年8月

Process Optimization of Iron Oxide Yellow Crystal

ZHENG Weiguo YU Penghao SHI Xianfeng CHEN Yongyang MA Liqun
MA Jie

Abstract: Based on the seed treatment conditions of ferrous sulfate and sodium hydroxide to form iron oxide yellow 313, the effect of the reaction temperature, the molar ratio of ferrous sulfate to sodium hydroxide, the initial Fe^{2+} concentration, the aeration rate, the reaction time and the adding water on the quality of iron oxide yellow crystal were investigated, and the experimental products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and particle size to optimize the process. The results showed that when the initial Fe^{2+} concentration was 0.38 g/mL at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, the molar ratio of ferrous sulfate to sodium hydroxide was 0.38 , the initial aeration rate was 2 L/min and it was changed to 4 L/min after adding water, the seed crystal was yellowish in color, and the phase composition was α -FeOOH with good uniformity in size and needle-like morphology. The research laid the foundation for the later quality of iron yellow products.

Key words: Iron oxide yellow 313; Ferrous sulfate; Seed crystal; α -FeOOH; Process optimization