

钛白副产物硫酸亚铁制备氧化铁黄

吴鹏辉, 贾定田, 许文杰, 李艺春, 李明玉

(暨南大学环境学院, 广东 广州 510630)

摘要: 以钛白副产物硫酸亚铁为主要原料制备氧化铁黄, 考察了 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比、初始 Fe^{2+} 浓度、曝气速率和温度对晶种形成的影响及晶种浓度、pH 值和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对产品的影响, 优化了工艺参数. 结果表明, 在 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 0.5、初始 Fe^{2+} 浓度 0.7 mol/L、曝气速率 2.5 L/min、35 °C 的条件下, 晶种产量和产率分别为 4.00 g 和 12.01 g/h, 呈棕黄色胶体状态; 在晶种浓度 20% (φ)、pH=4.5~5.0 及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量 60 g 的条件下, 氧化铁黄产量和产率分别为 20.97 g 和 8.99 g/h, 含铁量(以 Fe_2O_3 计)为 86.95%. 所制氧化铁黄呈较均一的棒状颗粒, 物相组成为 FeOOH , 平均粒径 860 nm, 比表面积 21.98 m^2/g , 各项指标均优于 HG/T 2249-91 行业一级品标准.

关键词: 钛白粉; 硫酸亚铁; 晶种; 氧化铁黄; 颜料

中图分类号: X78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2016)02-0310-07

1 前言

钛白粉是性能最佳的白色无机颜料, 也是全球最重要的无机化工产品之一^[1]. 目前, 世界上工业化生产钛白粉主要采用氯化法和硫酸法^[2], 发达国家主要采用较清洁的氯化法^[3], 由于技术、设备和原料等因素, 硫酸法是我国生产钛白粉的主流工艺^[4]. 硫酸法平均每生产 1 t 钛白粉副产 3~4 t $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[2]. 副产物不仅给生产厂家带来沉重负担, 还会造成严重的环境污染和资源浪费, 其有效的资源化利用已成为关注的焦点.

氧化铁系颜料是仅次于钛白的第二大无机颜料, 也是第一大无机彩色颜料, 主要包括氧化铁红、铁黄、铁黑和铁棕^[5]. 氧化铁黄不仅自身市场需求量较大, 还能作为原料制备其他氧化铁颜料产品, 因而更受关注^[6]. 氧化铁黄的制备方法主要有空气氧化法^[7,8]、氯酸钠氧化法^[9,10]、胶体化学法^[11,12]和羰基铁氧化法^[13,14]等. 我国传统工业生产氧化铁黄主要采用以空气氧化法为基础的铁皮法, 消耗大量铁资源, 且铁皮价格上涨严重压缩了企业的利润空间. 若能利用钛白副产物 FeSO_4 制备氧化铁黄, 不仅能资源化利用钛白副产物, 还能降低生产成本. 目前, 虽有相关研究报道^[15-17], 但对生产应用较关心的产量和产率等指标, 缺乏较系统的研究.

本研究以钛白副产物 FeSO_4 为原料制备氧化铁黄, 考察了各因素对晶种制备和氧化铁黄制备的影响, 优化了工艺条件以提高产量和产率, 以期后续氧化铁黄颜料的产业化及工艺条件优化提供理论依据.

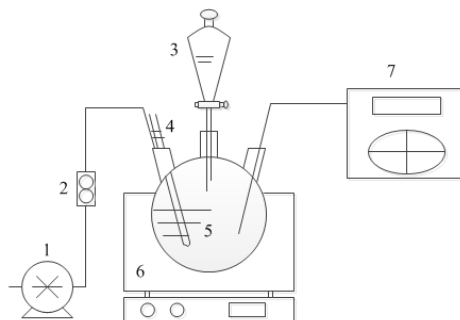
2 实验

2.1 材料与试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (工业级), NaOH(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂), 其他试剂均为分析纯.

2.2 实验设备与分析仪器

晶种与氧化铁黄制备的实验装置示意图见图 1. MP511 精密 pH 计(上海三信仪表厂), SZCL-2 型可控温式磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司), X60 国家标准光源对色灯箱, ZEISS Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国 Carl Zeiss 公司), XD-2 X 射线衍射仪(XRD, 北京普析通用仪器有限责任公司), Mastersizer 2000 激光粒度分析仪(LPS, 英国马尔文仪器公司), SA3100 比表面积/孔径分布及孔隙分析仪(BET, 美国贝克曼库尔特有限公司).



1. Air pump 2. Gas flowmeter 3. Dropping funnel 4. Temperature probe
5. Flask 6. Temperature magnetic stirrer 7. pH meter

图 1 晶种与氧化铁黄制备实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for preparation of seed crystal and iron oxide yellow

2.3 实验方法

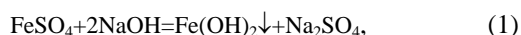
2.3.1 晶种制备

收稿日期: 2015-11-30, 修回日期: 2016-01-11

基金项目: 广东省高校产学研示范基地重大基金资助项目(编号: cghzd1004); 广东省院重大科技基金资助项目(编号: 2012B090400023)

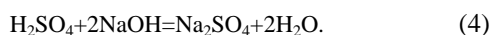
作者简介: 吴鹏辉(1991-), 男, 广东省梅县人, 硕士研究生, 环境科学专业, E-mail: 270063996@qq.com; 李明玉, 通讯联系人, E-mail: limingyu2000@163.com.

将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制成一定浓度的溶液, 在搅拌条件下按一定摩尔比加入 NaOH 溶液, 在固定温度下曝气, 至反应液全部变为棕黄(红)色悬浊液晶种制备结束. 此阶段反应如下:



2.3.2 氧化铁黄制备

取一定量晶种悬浮液于圆底四口烧瓶内, 加入一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体和适量水, 使反应液总体积约为 250 mL, 用控温磁力搅拌器搅拌并控温. 鼓入空气进行氧化, 滴加 NaOH 溶液控制体系 pH 值. 反应一段时间后, 停止滴加 NaOH 溶液, 体系 pH 值不再下降(即没有 H^+ 产生), 用铁氰化钾溶液验证不变色, 表明 FeSO_4 已被氧化完全. 产品洗涤、抽滤、烘干、研磨, 得氧化铁黄. 此阶段主要反应如下:



2.3.3 分析方法

铁含量按 HG/T2249-91 国家化工行业标准—氧化铁黄颜料标准规定的重铬酸钾标准溶液滴定法分析, 以 Fe_2O_3 (105 °C 烘干) 含量(X)表示, 按下式计算:

$$X = 7.984Vc/m, \quad (5)$$

式中, V 为重铬酸钾滴定液体积(mL), c 为重铬酸钾标准溶液浓度(mol/L), m 为试样质量(g).

形貌用 FESEM 观察, 超高压 5.00 kV, 工作距离 8.9 mm, 信号源为 SE2.

物相组成用 XRD 分析, Cu 靶, 电压 36 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 8°/min, 步进速度 0.01°/min, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$.

粒径分布用 LPS 测定, 分散剂为水, 温度 25 °C, 测试时间 10 s.

比表面积用 BET 法测定, 200 °C 下脱气 240 min, 吸附物为 N_2 .

3 结果与讨论

3.1 晶种制备

3.1.1 反应物配比对晶种形成的影响

反应物配比是影响晶种形成的重要因素^[18], 直接决定了反应体系的初始 pH 值. 固定反应液中初始 Fe^{2+} 浓度 0.7 mol/L, 温度 35 °C, 空气流量 2.5 L/min, 考察 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比对晶种形成的影响, 结果见图 2 和表 1. 由图可知, 摩尔比从 0.1 增至 0.5, 晶种产量和产率均线性增加, 分别从 0.97 g 和 6.44 g/h 增至 4.00 g 和 12.01 g/h. 这主要是因为摩尔比增加使反应液初始 pH 值升高, 形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀量增加, 且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在 pH 值高的环境中更易被氧化, 因此, 转化率大大提高. 但摩尔比不宜过高, 否则易形成 Fe_3O_4 .

从表 1 可见, 摩尔比低时, 所制晶种悬浮液呈棕红色液体, 主要是因为反应液中 OH^- 浓度太低, 导致大部分 Fe^{2+} 未形成沉淀. 随摩尔比增加, 晶种悬浮液逐渐向棕黄色胶体转化. 制备晶种时摩尔比取 0.5 为宜.

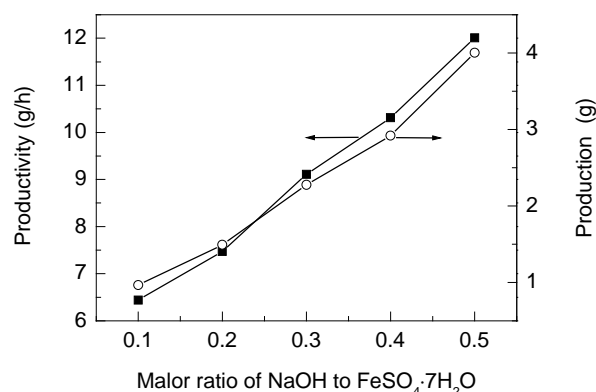


图 2 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比对晶种产量和产率的影响

Fig.2 Effect of molar ratio of NaOH to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on production and productivity of seed crystal

表 1 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比对晶种颜色和粘稠性的影响

Table 1 Effect of molar ratio of NaOH to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on color and viscosity of seed crystal

Molar ratio of NaOH to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Color	Red-brown	Claybank	Claybank	Claybank	Claybank
Viscosity	Liquid	Thin-colloid	Thin-colloid	Colloid	Colloid

3.1.2 初始 Fe^{2+} 浓度对晶种的影响

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为主要反应物之一, 初始 Fe^{2+} 浓度是影响反应速率和制备效益的重要指标^[17]. 固定 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 0.5, 温度 35 °C, 空气流量 2.5 L/min, 考察初始 Fe^{2+} 浓度对晶种的影响, 结果如图 3 和表 2 所示. 由图可知, 初始 Fe^{2+} 浓度从 0.1 mol/L 增至

1.0 mol/L, 晶种产量线性增加, 从 0.92 g 增至 5.84 g; 而产率则先增加后减小, 在 0.7 mol/L 时达到最大, 为 12.01 g/h. 初始 Fe^{2+} 浓度超过 0.7 mol/L, 虽然晶种产量增加, 但反应液过于粘稠导致空气扩散速度变慢, 阻碍了气液传质, 使反应时间大大延长, 产率呈下降趋势.

从表 2 可见, 随初始 Fe^{2+} 浓度增加, 晶种颜色从棕

红色向棕黄色过渡, 晶种悬浮液从液体向粘稠胶体转变.

制备晶种时初始 Fe^{2+} 浓度 0.7 mol/L 为宜.

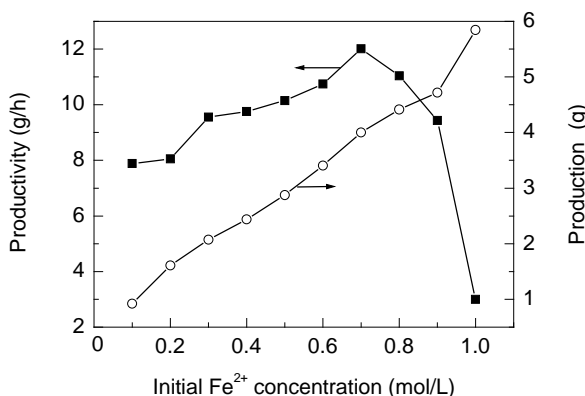


图 3 初始 Fe^{2+} 浓度对晶种产量和产率的影响
Fig.3 Effect of initial Fe^{2+} concentration on production and productivity of seed crystal

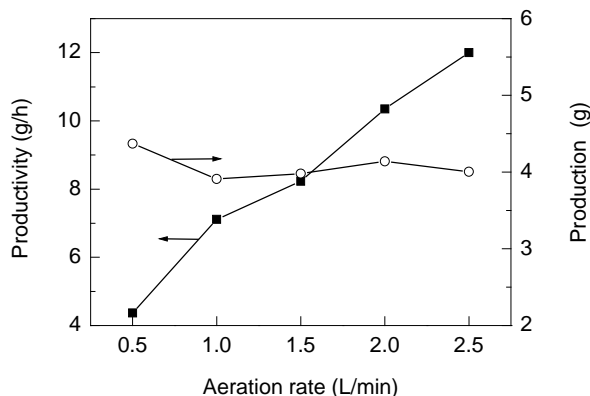


图 4 曝气速率对晶种产量和产率的影响
Fig.4 Effect of aeration rate on production and productivity of seed crystal

表 2 初始 Fe^{2+} 浓度对晶种颜色和粘稠性的影响
Table 2 Effect of initial Fe^{2+} concentration on color and viscosity of seed crystal

Initial Fe^{2+} conc. (mol/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Color	Red-brown	Red-brown	Orange-yellow	Orange-yellow	Orange-yellow	Orange-yellow	Claybank	Claybank	Claybank	Claybank
Viscosity	Liquid	Liquid	Thin-colloid	Thin-colloid	Colloid	Colloid	Colloid	Thick-colloid	Thick-colloid	Thick-colloid

表 3 曝气速率对晶种颜色和粘稠性的影响
Table 3 Effect of aeration rate on color and viscosity of seed crystal

Aeration rate (L/min)	0.5	1	1.5	2	2.5
Color	Claybank	Claybank	Claybank	Claybank	Claybank
Viscosity	Colloid	Colloid	Colloid	Colloid	Colloid

3.1.3 曝气速率对晶种形成的影响

由式(2)可知, 晶种制备是将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的过程, 因此曝气速率直接影响反应速率和晶体形态^[19]. 固定 NaOH 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 摩尔比 0.5, 初始 Fe^{2+} 浓度 0.7 mol/L, 温度 35℃, 考察曝气速率对晶种形成的影响, 结果如图 4 和表 3 所示. 由图可知, 曝气速率在 0.5~2.5 L/min, 晶种产率随曝气速率增加呈线性增加趋势, 从 4.37 g/h 增至 12.01 g/h, 而产量则变化不大, 为 3.91~4.37 g. 曝气速率增加不仅能增加反应体系中氧含量, 且有利于反应物充分混合, 加强了气液传质, 加快了氧化速率, 从而大大减少反应时间. 但曝气速率不能过大, 否则易在气流分布不均匀时产生沟流、涡流, 影响气液相接触, 降低产品质量^[20].

从表 3 可见, 曝气速率在 0.5~2.5 L/min 范围对晶种的颜色和粘稠性基本没有影响. 因此, 制备晶种时曝气速率选择 2.5 L/min 为宜.

3.1.4 温度对晶种形成的影响

温度是影响反应速率的重要因素之一, 温度升高有利于加快反应速度, 但过高的温度会影响晶种质量^[21]. 固定 NaOH 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 摩尔比 0.5, 初始 Fe^{2+} 浓度

0.7 mol/L, 空气流量 2.5 L/min, 考察温度对晶种形成的影响, 结果如图 5 和表 4 所示. 由图可知, 在 15~65℃ 温度内, 晶种产量随温度升高而增加, 从 2.32 g 增至 6.37 g. 这主要是由于温度升高有利于气体向液相扩散, 促进溶液中 Fe^{2+} 离子氧化沉淀. 而产率则随温度升高先升后降, 35℃ 时最大, 为 12.01 g/h. 这是因为过高的温度导

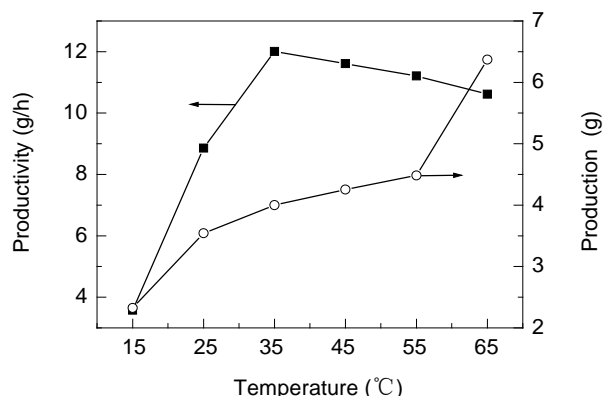


图 5 温度对晶种产量和产率的影响
Fig.5 Effect of temperature on production and productivity of seed crystal

致反应体系中水分蒸发过快, 使反应液变得粘稠, 阻碍气液传质, 导致反应时间延长.

从表4可见, 当温度为15~25℃时, 晶种呈棕红色和橙黄色, 此时主要生成的是 γ -FeOOH^[22], 而温度高于

45℃时晶种颜色变暗, 65℃时晶种悬浮液整体呈灰黑色. 这主要是因为过高的温度使 Fe^{2+} 扩散速度过快, 还未被氧化就向结晶中心扩散而进入晶格中^[20], 导致黑色 Fe_3O_4 生成. 因此, 制备晶种时温度35℃左右为宜.

表4 温度对晶种颜色和粘稠性的影响

Temperature (°C)	15	25	35	45	55	65
Color	Red-brown	Orange-yellow	Claybank	Dark-yellow	Dark-yellow	Gray-black
Viscosity	Colloid	Colloid	Colloid	Colloid	Thick-colloid	Thick-colloid

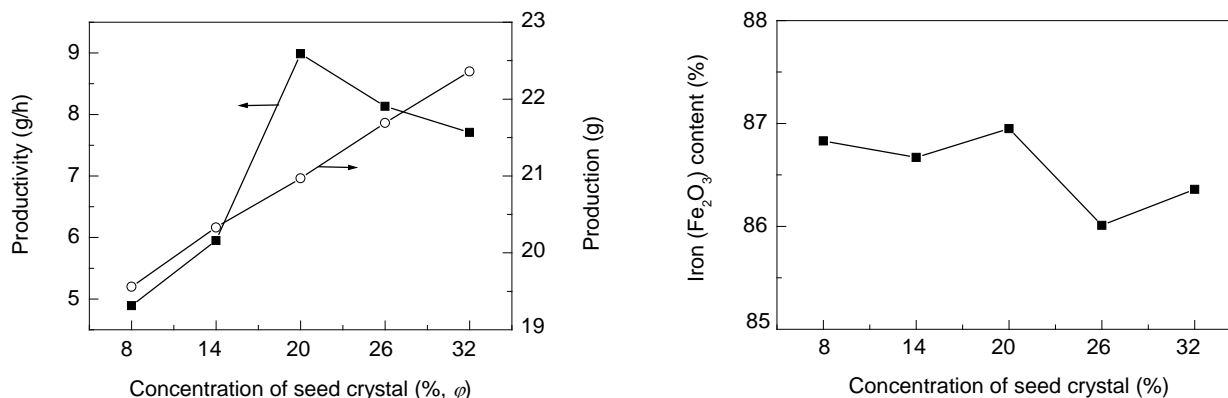


图6 晶种浓度对铁黄产量、产率和铁含量的影响

Fig.6 Effect of concentration of seed crystal on production, productivity and iron content of iron oxide yellow

表5 晶种浓度对氧化铁黄颜色的影响

Concentration of seed crystal (%)	8	14	20	26	32
Color of iron oxide yellow	Dark-yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow

3.2 氧化铁黄制备

3.2.1 晶种浓度对氧化铁黄制备的影响

晶种浓度是指晶种悬浮液体积占反应液总体积的比例. 在氧化制备过程中, 添加一定浓度的晶种液不仅可防止新核产生, 且可使晶种有效长大. 控制 $\text{pH}=4.5\sim 5.0$, 固定初始 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量60g, 反应温度80℃, 空气流量2.5 L/min, 考察了晶种浓度对氧化铁黄制备的影响, 结果如图6和表5所示. 由图可知, 晶种浓度从8%增加至32%时, 铁黄产量变化不大, 为19.56~22.36g, 产量差异主要是添加不同量晶种所致. 而铁黄的产率则随晶种浓度增加先增加后降低, 晶种浓度20%时最大, 为8.99g/h. 铁黄的制备过程是晶种不断长大的过程, 在8%~20%范围内增加晶种浓度会使溶液中的 Fe^{2+} 与晶种的接触面积增大, 提高了晶种的生长机率, 从而提高了产率. 但晶种浓度过高会使反应液变得粘稠, 阻碍了 Fe^{2+} 与氧分子扩散, 影响氧化进程, 使氧化周期延长^[23]. 因此, 晶种浓度超过20%, 产率反而降低.

晶种浓度对铁黄的铁含量(以 Fe_2O_3 计)影响不大, 基本在86%~87%. 从表5可见, 当晶种浓度为8%时, 氧化铁黄颜色偏暗, 而晶种浓度为14%~32%(φ)时氧化铁黄均呈现黄色. 因此, 晶种浓度取20%(φ)为宜.

3.2.2 pH值对氧化铁黄制备的影响

由式(3)可知, Fe^{2+} 氧化过程中不断产生 H^+ , 需通过连续加碱使 pH 值保持在一定范围. 固定晶种浓度为20%(φ), 初始 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量60g, 反应温度80℃, 空气流量2.5 L/min, 考察了 pH 值对氧化铁黄制备的影响, 结果如图7和表6所示. 由图可知, $\text{pH}=3.0\sim 5.0$, 铁黄产量、产率和含铁量(以 Fe_2O_3 计)均随 pH 值增大而增加, 分别从6.38g, 0.90g/h和83.93%增至20.97g, 8.99g/h和86.95%. 这主要是因为 pH 值过低会导致铁黄分解, 此时氧化铁黄颜色偏暗(表6); pH 值过高时, 反应体系中局部会发生严重的二次成核, 导致 Fe_3O_4 产生. $\text{pH}>5.0$ 时铁黄颜色变黑, 这与李春忠等^[24]的研究结果一致. 因此, 氧化铁黄制备过程中 $\text{pH}=4.5\sim 5.0$ 为宜.

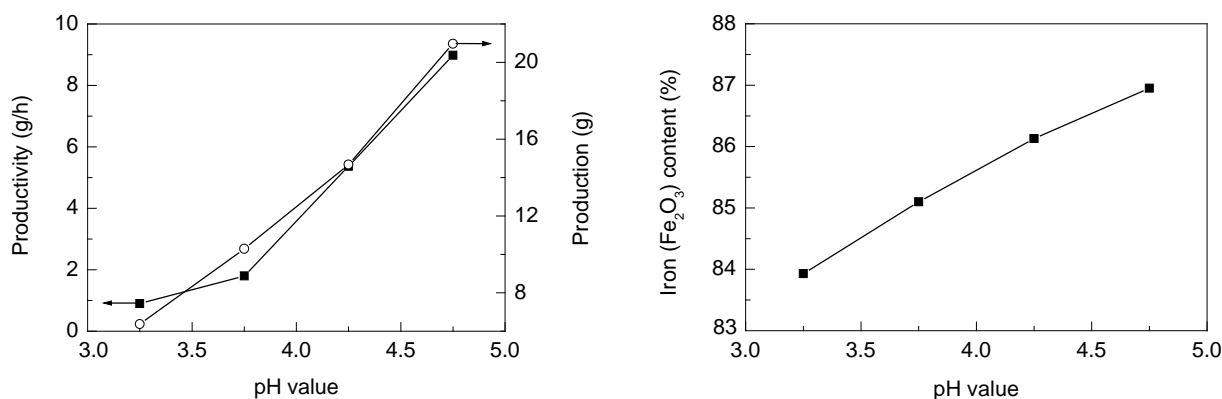


图 7 pH 值对铁黄产量、产率和铁含量的影响

Fig.4 Effect of pH value on production, productivity and iron content of iron oxide yellow

表 6 pH 值对氧化铁黄颜色的影响

Table 6 Effect of pH value on color of iron oxide yellow

pH value	3.0~3.5	3.5~4.0	4.0~4.5	4.5~5.0	>5.0
Color	Dark-yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Gray-black

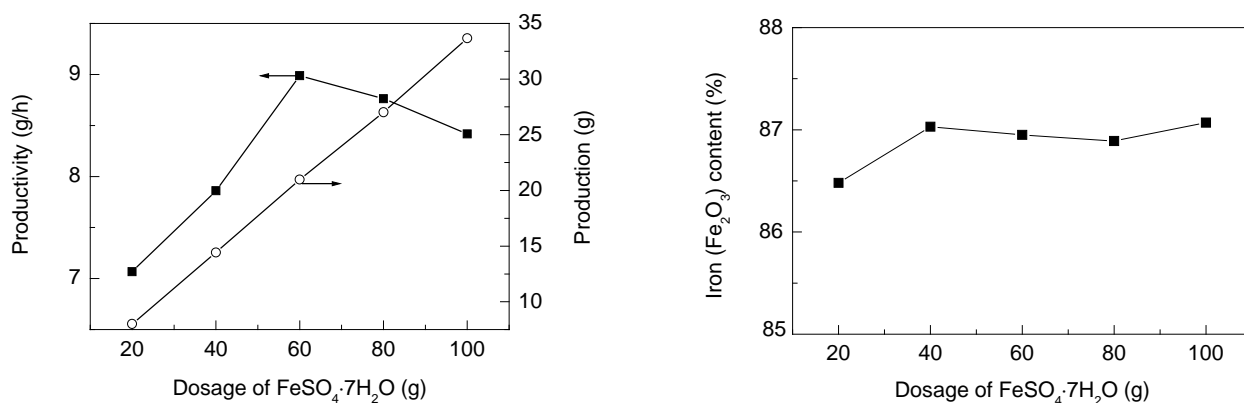
图 8 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对铁黄产量、产率和铁含量的影响

Fig.8 Effect of dosage of ferrous sulfate on production, productivity and iron content of iron oxide yellow

3.2.3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对氧化铁黄制备的影响

控制 $\text{pH}=4.5\sim 5.0$, 晶种浓度 20%, 反应温度 80°C , 空气流量 2.5 L/min , 考察初始 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对氧化铁黄制备的影响, 结果如图 8 所示. 由图可知, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量从 20 g 增至 100 g, 铁黄产量线性增加, 从 8.01 g 增至 33.67 g; 而产率则先增加后减小, 在 60 g 时达到最大值, 为 8.99 g/h. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量是决定氧化铁黄产量和产率的主要因素. 在 20~60 g 范围内增加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量, 铁黄产量和产率增加; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量超过 60 g 时, 随其量增加, 反应液越粘稠, 导致气液传质受阻, 延长了反应时间, 使产率呈下降趋势.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对铁黄的铁含量和颜色影响不大, 投加量从 20 g 增至 100 g, 铁黄铁含量(以 Fe_2O_3 计)为 86%~87%, 颜色均为黄色. 因此, 氧化铁黄制备过程中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量 60 g 为宜.

3.3 产品指标及分析表征

在晶种制备阶段控制 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 0.5、初始 Fe^{2+} 浓度 0.7 mol/L 、曝气速率 2.5 L/min 、温度 35°C , 在氧化制备阶段控制 $\text{pH}=4.5\sim 5.0$ 、固定晶种浓度 20% 及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量 60 g、反应温度 80°C 、空气流量 2.5 L/min , 所制氧化铁黄产品的指标如表 7

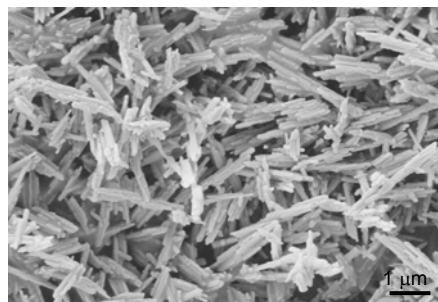


图 9 氧化铁黄的 FESEM 照片

Fig.9 FESEM image of iron oxide yellow

所示. 对其进行 FESEM 扫描、XRD 分析、粒径分布和比表面积测定, 结果如图 9, 10 所示.

由表 7 可知, 所制氧化铁黄的各项指标均优于 HG/T 2249-91 行业一级品标准. 由图 9 可知, 所制的氧化铁黄在 FESEM 下是较均一的棒状颗粒, 长径约为 800 nm,

短径约为 40 nm. 经 XRD 分析(图 10), 对照 ICDD-PDF 卡片, 证明所制产品物相组成为 FeOOH. 所制产品的粒径主要为 712~955 nm, 平均粒径约为 860 nm. 经 BET 测定, 产品比表面积为 21.98 m²/g. 各项指标均优于 HG/T 2249-91 行业一级品标准.

表 7 最佳条件下所得氧化铁黄的产品指标

Item	HG/T 2249-91 (the first grade)	Sample
Iron content (Fe ₂ O ₃ , %)	≥86	86.95
Volatile matter content at 105 °C (%)	≤1.0	0.84
Matter soluble in water (%)	≤0.5	0.32
Screened material (45 sieve pore, %)	≤0.4	0.14
Acidity or alkalinity of aqueous extract (mL)	≤20	18
pH value of aqueous suspension	3.5~7	6.3
Oil absorption volume (g/100 g)	25~35	28
Lead chromate	Negative	Negative
Total calcium content (CaO, %)	≤0.3	0.24
Color	Approximate ~ slight	Approximate
Relative color strength	≥100	100
Existence of organic coloring materials	Negative	Negative

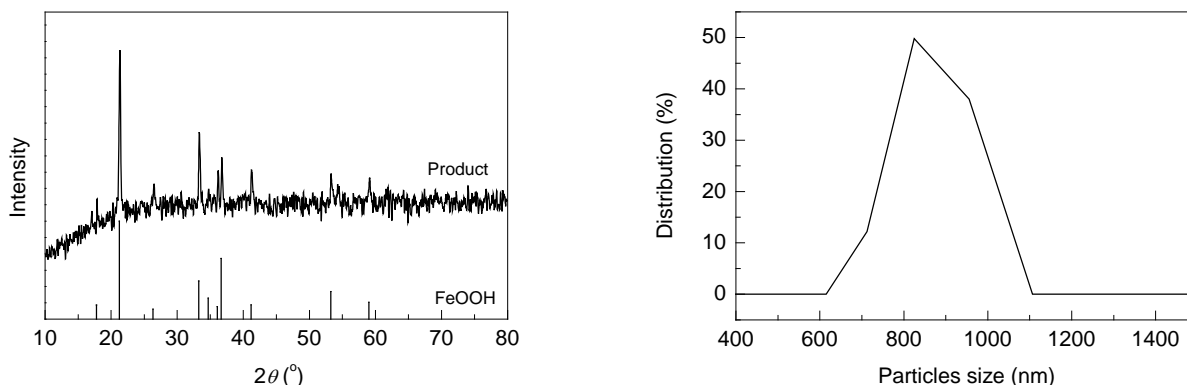


图 10 氧化铁黄产品的 XRD 谱及粒径分布
Fig.10 XRD pattern and particles size distribution of iron oxide yellow product

4 结论

通过对用钛白副产物硫酸亚铁制备氧化铁黄过程进行研究, 得出以下结论:

(1)最佳品种制备条件为: NaOH 与 FeSO₄·7H₂O 摩尔比 0.5, 初始 Fe²⁺浓度 0.7 mol/L, 曝气速率 2.5 L/min, 温度 35 °C. 所制品种产量为 4.00 g, 产率为 12.01 g/h.

(2)最佳氧化铁黄制备条件为: 品种浓度 20%(φ), pH=4.5~5.0, FeSO₄·7H₂O 投加量 60 g. 所制氧化铁黄产量为 20.97 g, 产率达 8.99 g/h.

(3)在最佳工艺条件下制备的氧化铁黄呈均一的棒状颗粒, 长径约为 800 nm, 短径约为 40 nm, 物相组成为 FeOOH, 平均粒径为 860 nm, 主要粒径为 712~955 nm, 比表面积为 21.98 m²/g, 各项指标均优于 HG/T 2249-91 行业一级品标准.

参考文献:

[1] 赵武壮. 钛白粉产业快速发展值得关注 [J]. 世界有色金属, 2007,

(6): 9-10.

[2] 李晓亮, 林爱军, 葛察忠. 中国钛白粉行业环境污染现状分析与环境风险预测 [J]. 中国人口·资源与环境, 2011, 21(12): 393-397.

[3] Manukyan N V, Martirosyan V H. Investigation of the Chlorination Mechanism of Metal Oxides by Chlorine. [J]. J. Mater. Process. Technol., 2003, 142(1): 145-151.

[4] Zhou L, Luo G Z. Research and Development of Titanium in China [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1998, 243(1/2): 294-298.

[5] 毕胜. 国内外颜料工业概况及发展趋势 [J]. 涂料工业, 2003, 33(7): 28-32.

[6] 张聪. 从专利角度分析氧化铁黄颜料的发展 [J]. 信息记录材料, 2015, 16(3): 59-62.

[7] Encina E R, Distaso M, Klupp Taylor R N, et al. Synthesis of Goethite α-FeOOH Particles by Air Oxidation of Ferrous Hydroxide Fe(OH)₂ Suspensions: Insight on the Formation Mechanism [J]. Cryst. Growth Design, 2014, 15(1): 194-203.

[8] 王之平, 陈白珍, 李义兵. 透明氧化铁黄超微粒子的研制 [J]. 中国涂料, 2001, (3): 36-39, 48.

[9] 郑明凯, 杨为学. 利用钛白副产绿矾和废酸制备氧化铁黄的研究 [J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(8): 22-25.

[10] 黄坚, 龚竹青, 冯刚. 氯酸钠氧化法制备超细氧化铁黄的研究 [J].

- 广州化学, 2007, 32(2): 17-21.
- [11] 赵纯寅, 宋红艳, 龚汉卿, 等. 超细透明氧化铁黄颜料的制法 [J]. 涂料工业, 1996, (4): 26-27.
- [12] 罗益民, 黄可龙, 潘春跃, 等. 纳米级 α -FeO(OH)细粉的制备与表征 [J]. 无机材料学报, 1994, 9(2): 239-243.
- [13] 陈玉杰, 魏琦峰. 透明氧化铁黄制备工艺现状 [J]. 上海涂料, 2009, 47(7): 16-19.
- [14] Ebenhoech F L. Transparent Yellow Iron Oxide Pigment [P]. Us Pat.: US3918985, 1975-11-11.
- [15] 李功军. 钛白副产硫酸亚铁制备氧化铁系列颜料的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2004. 50-56.
- [16] 姚佐胜, 孙晓庆, 杜松松. 液相纯碱法生产氧化铁黄技术研究 [J]. 无机盐工业, 2014, 46(10): 136-148.
- [17] 李金磊, 胡兵, 宋建民. 钛白副产硫酸亚铁制备超细透明氧化铁黄研究 [J]. 湖北工业大学学报, 2012, 27(2): 64-66.
- [18] 邵建华, 丁先跃. 钛白副产硫酸亚铁生产氧化铁黄的研究 [J]. 化学世界, 1992, (6): 279-282.
- [19] 方敏, 段学臣. 空气氧化法制备纳米氧化铁黄 [J]. 粉体纳米技术, 2006, (5): 32-34.
- [20] 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.
- [21] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 173.
- [22] 李春忠, 陈军, 陈劲松, 等. 酸法制备针形超微粒 α -FeOOH 过程研究 I. 晶种制备 [J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(6): 670-673.
- [23] 吴叔娴, 王小妹. 硫酸法钛白副产硫酸亚铁全液相制氧化铁黄的研究 [J]. 现代涂料与涂装, 1996, (1): 7-10.
- [24] 李春忠, 汪中柱, 陈劲松, 等. 酸法制备针形超微粒 α -FeOOH 过程研究 II. 铁黄生长 [J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(1): 13-18.

Preparation of Iron Oxide Yellow with Iron Sulfate Heptahydrate By-product from Production of Titanium Dioxide

WU Peng-hui, JIA Ding-tian, XU Wen-jie, LI Yi-chun, LI Ming-yu

(Environmental School, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

Abstract: With ferrous sulfate by-product from the production of titanium dioxide as main raw material, iron oxide yellow was prepared. Not only the effects of mass ratio of NaOH to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, initial Fe^{2+} concentration, aeration rate and temperature on the seed crystal, but also those of concentration of seed crystal, pH value and initial ferrous sulfate amount on the iron oxide yellow examined. The process conditions were optimized. The results showed that the production was 4.00 g, the productivity was 12.01 g/h, the seed crystal was claybank and colloid when the molar ratio of NaOH to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was 0.5, initial Fe^{2+} concentration 0.7 mol/L, aeration rate 2.5 L/min and temperature 35 °C in the preparation stage of seed crystal. Meanwhile, the production was 20.97 g, the productivity was 8.99 g/h, the iron content in oxide was 86.95% when the concentration of seed crystal was 20%, pH value 4.5~5.0, initial ferrous sulfate amount 60 g in the preparation stage of iron oxide yellow. The prepared iron oxide yellow was homogeneous claviform particles with the phase composition of FeOOH, average diameter 860 nm, and specific surface area 21.98 m^2/g , and its quality was over the first grade of industrial standard HG/T 2249-91.

Key words: titanium dioxide; ferrous sulfate; seed crystal; iron oxide yellow; pigment