

共沉淀法制备氧化铁黑的影响因素研究

刘吉军, 李明玉*, 卢峰, 何亮明, 莫爵亭

(暨南大学环境学院, 广东 广州 510630)

摘要:以硫酸铁和硫酸亚铁为主要原料, 采用共沉淀法制备了氧化铁黑。考察了 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比、反应体系 pH、反应时间和反应温度等因素对氧化铁黑制备的影响。结果表明, 在 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1.31:1、反应体系 pH 为 10.0、反应时间为 1.0 h、反应温度为 85℃ 的条件下, 制得的氧化铁黑与标样的颜色差异最小, 色差值 ΔE 为 1.507。经 XRD、FESEM 分析表明, 产品物相组成为 Fe_3O_4 , 微观形态为大小不一、形状不规则的立方颗粒状, 粒径分布约在 100~500 nm 范围内, 产品各项指标均达到 HG/T 2250—91 中所规定的合格品标准。

关键词: 色差; 氧化铁黑; 共沉淀法

中图分类号: TQ620.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0139-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.033

Study on factors affecting preparation of iron oxide black via coprecipitation method

LIU Ji-jun, LI Ming-yu*, LU Feng, HE Liang-ming, MO Jue-ting

(School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: Iron oxide black is prepared via co-precipitation method using ferric sulfate and ferrous sulfate as main raw materials. The effects of the molar ratio of Fe^{3+} to Fe^{2+} , pH value of the reaction system, reaction time and reaction temperature on the preparation of iron oxide black are investigated. The results show that the chromatic aberration value (ΔE) between the prepared iron oxide black and standard sample is 1.507, the smallest, when the molar ratio of Fe^{3+} to Fe^{2+} is 1.31:1, the pH value is 10.0, reaction spends 1.0 h, and reaction temperature is at 85℃. The analysis by XRD shows that the phase composition of the product is Fe_3O_4 . The characterization by FESEM indicates that the microstructure of the product is cubic granules with heterogeneous sizes and irregular shapes, and the particle size distribution is about in the range of 100 to 500 nm. All the indexes of the product can meet the qualified product standard in industrial standard HG/T 2250—91.

Key words: chromatic aberration; iron oxide black; co-precipitation method

氧化铁黑简称铁黑, 分子式为 Fe_3O_4 , 是氧化铁系颜料的一种, 具有着色力和遮盖力强、分散性好、性能稳定等优点^[1]。在涂料、油墨、复印粉、陶瓷、水泥、建材、食品、医药等领域具有广泛应用^[2]。目前, 氧化铁黑的制备方法有共沉淀法、直接合成法、氢氧化亚铁氧化法、氨法氧化法、苯胺法、铁黄还原法、水热法等^[3-4]。共沉淀法制备氧化铁黑是指在含有 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 离子的溶液中加入沉淀剂, 将铁离子均匀沉淀出来, 再将沉淀物脱水得到目标产物^[5], 是一种常用的材料制备方法^[6-8]。共沉淀法制备氧化铁黑具有操作简便、反应过程容易控制、反应原料易于获得、所得产品粒径小且均匀等特点^[9], 笔者采用共沉淀法制备氧化铁黑。

氧化铁黑作为一种黑色颜料, 颜色是衡量其性能的一项重要指标。颜色差异反映了氧化铁黑组成

成分的不同, 不同因素对氧化铁黑颜色的影响虽有相关报道^[10-12], 但是对于颜色差异只限于定性的描述, 缺乏定量的数据。分光测色仪综合色相、明度和饱和度计算出客观的色差值^[13], 用定量的色差值数据来说明被测样品与标样之间颜色差异。克服了人眼的主观性差异以及在自然光源或普通光源下观察颜色产生的差异^[14]。分光测色仪在涂料生产及配色中得到广泛应用, 但是在制备氧化铁黑中的应用鲜有报道。

笔者主要考察了反应混合溶液 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比、反应体系 pH、反应时间、反应温度对氧化铁黑制备的影响, 通过分光测色仪定量测定氧化铁黑的光反射率及其与分析纯 Fe_3O_4 标样之间的色差值, 以确定最佳制备条件, 以期为后续氧化铁黑制备条件的优化提供指导和理论依据。

收稿日期: 2017-08-05

作者简介: 刘吉军 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为污染防治工程与技术, 1264131326@qq.com; 李明玉 (1964-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水处理工程与技术、水处理材料研究与应用及工业固体废弃物资源化处理技术等, 通讯联系人, limingyu2000@163.com。

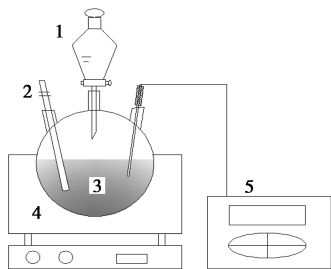
1 实验

1.1 材料与试剂

FeSO₄·7H₂O, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; Fe₂(SO₄)₃·xH₂O, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产; NaOH, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; Fe₃O₄, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; 其他试剂均为分析纯。

1.2 实验设备与分析仪器

制备氧化铁黑的实验装置如图 1 所示。MP511 型精密 pH 计, 上海三信仪表厂生产; 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生产; DZF-6020 型真空干燥箱, 上海龙跃仪器设备厂生产; NS810 型分光测色仪, 深圳市三恩时科技有限公司生产; Nova NanoSEM430 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜, 荷兰 FEI 公司生产; D2 PHASER 型 X 射线衍射仪, Bruker 公司生产。



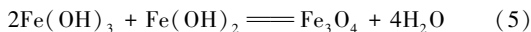
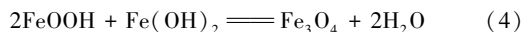
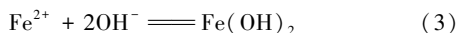
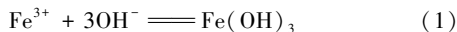
1—滴液漏斗; 2—温度计; 3—四口烧瓶;
4—可控温式磁力搅拌器; 5—pH 计

图 1 制备氧化铁黑的实验装置图

1.3 实验方法

1.3.1 氧化铁黑制备

以硫酸铁和硫酸亚铁为原料, 配制一定摩尔比 $[n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})]$ 的混合溶液。取一定体积的混合液于四口烧瓶中, 缓慢加入沉淀剂氢氧化钠溶液并不断搅拌, 升温过程中缓慢滴加沉淀剂以控制体系 pH。反应一定时间后, 将沉淀物过滤、洗涤, 滤饼置于真空干燥箱中烘干。干燥完成, 粉碎, 研磨, 得到氧化铁黑产品。反应原理如下^[15-16]:



1.3.2 分析方法

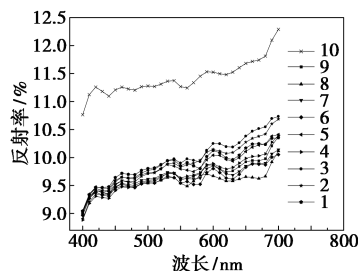
样品的光反射率及其与标样的色差用分光测色仪测定, 光源为 D65, 观察者角度为 10°, 颜色空间为

CIE LAB, LCh; 颜色指数为 CMC ($k_L = 2.00, k_C = 1.00, k_H = 1.00$), 色差公式为 $\Delta E_{\text{CMC}}(2:1)$ 。形貌用超高分辨率场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察, 采用高真空模式, 工作距离为 5 mm。物相组成用 XRD 分析, Cu 靶, 电压为 36 kV, 电流为 20 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 步进速度为 0.01 (°)/min, 扫描范围 2θ 为 10~80°。

2 结果与讨论

2.1 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 的摩尔比对光反射率及色差值的影响

Fe₃O₄ 中 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 的理论摩尔比为 2:1, 摩尔比是决定产物组成成分最直接的因素, 产物组成成分不同, 其颜色也有相应差异。实验过程中 Fe²⁺ 很容易被氧化, 所以实际制备过程中配制的反应混合溶液中 Fe²⁺ 要适当过量^[17]。控制反应体系 pH 为 10.0, 反应时间为 1.0 h, 反应温度为 85°C 不变, 在 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 0.5:1~2.0:1 范围内制备氧化铁黑, 其对样品光反射率及色差值的影响如图 2、图 3 所示。



1—0.50:1; 2—0.88:1; 3—1.00:1; 4—1.07:1; 5—1.31:1;
6—1.50:1; 7—1.73:1; 8—1.86:1; 9—2.00:1; 10—标样

图 2 不同 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 样品的的光反射率

由图 2 可以看出, 不同 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 所得样品在各波长下的光反射率均小于标样, 说明所制的样品对各波长的光吸收能力均比标样强, 而对光的吸收能力反映了黑色饱和程度^[18]。故不同 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 时所得样品的黑色饱和度均大于标样。

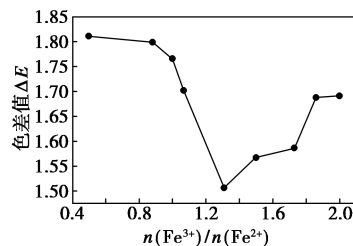
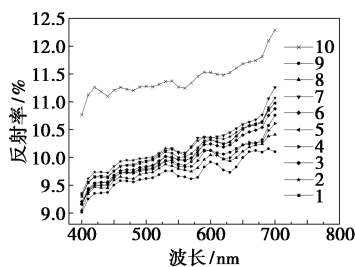


图 3 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 与样品色差值之间的关系

由图3可以看出,随着 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 的增大,色差值 ΔE 先减小后增大,当 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为1.31:1时,色差值 $\Delta E=1.507$ 最小,即所得样品与标样的颜色差异最小;当 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) < 1.31:1$ 时,反应混合液中 Fe^{2+} 的量大于生成 Fe_3O_4 所需的量,已生成的 FeOOH 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 只能与部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 结合生成 Fe_3O_4 。溶液中过量的 Fe^{2+} 一部分被氧化成 Fe^{3+} ,进而生成 FeOOH ;另一部分 Fe^{2+} 沉淀后生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 也易被氧化成 FeOOH ,最终导致产品颜色不纯正,与标样的色差值增大;当 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) > 1.31:1$ 时,反应混合液中 Fe^{3+} 的量大于生成 Fe_3O_4 所需的量,过量的 Fe^{3+} 在反应过程生成 FeOOH ,脱水后形成 Fe_2O_3 ,从而导致样品与标样的色差值增大。因此,制备氧化铁黑时反应混合溶液中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比取1.31:1为宜。

2.2 反应体系 pH 对光反射率及色差值的影响

为了考察反应体系 pH 对样品光反射率及色差值的影响,实验中控制 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为1.31:1,反应时间为1.0 h,反应温度为85℃不变,pH对样品光反射率及色差值的影响如图4、图5所示。



1—pH=6.0;2—pH=7.0;3—pH=7.5;4—pH=8.0;5—pH=8.5;
6—pH=9.0;7—pH=9.5;8—pH=10.0;9—pH=10.5;10—标样

图4 不同反应体系 pH 样品的光反射率

由图4可以看出,不同 pH 条件下所得样品在各波长下的光反射率均小于标样,说明不同 pH 条件下所得样品的黑色饱和度均大于标样。

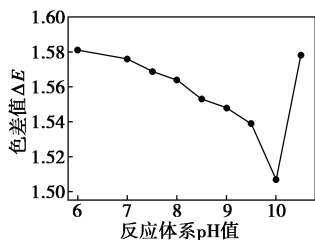


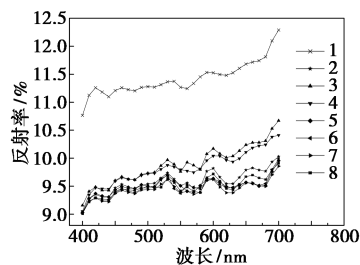
图5 反应体系 pH 与样品色差值之间的关系

由图5可以看出,随着反应 pH 的增大,色差值呈现先减小后增大的趋势,当反应 pH 为10.0时,

色差值 $\Delta E=1.507$ 最小,所得样品与标样的颜色差异最小;当反应 $\text{pH} < 10.0$ 时,体系中只有 Fe^{3+} 完成沉淀, Fe^{2+} 未完全沉淀,反应结束后混合液中还存在游离的 Fe^{2+} ,从而导致已生成的 FeOOH 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不能完全参加反应,最终脱水后形成 Fe_2O_3 ,导致样品呈黄色,与标样的色差值增大;而当 $\text{pH} > 10.0$ 时,在高温条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 更易被氧化,从而导致生成 Fe_3O_4 所需的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不足,而 FeOOH 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的量过多,最终使产品颜色不纯,与标样的色差值增大。因此,制备氧化铁黑时反应体系 pH 取10.0为宜。

2.3 反应时间对光反射率及色差值的影响

当反应体系达到设定反应温度和 pH 时,开始计算反应时间 $t(\text{h})$ 。反应时间影响 Fe_3O_4 的生成进程,且决定了 Fe_3O_4 的生成反应能否彻底完成,进而对产物的纯度产生影响。为了考察反应时间对产品光反射率及色差值的影响,实验中控制 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为1.31:1,pH为10.0,温度为85℃不变,考察反应时间对氧化铁黑制备的影响,结果如图6、图7所示。



1—标样;2—0.25 h;3—0.5 h;4—1.0 h;5—1.5 h;
6—2.0 h;7—2.5 h;8—3.0 h

图6 不同反应时间样品的光反射率

由图6可以看出,不同反应时间条件下所制的样品在各波长下的光反射率均小于标样,说明不同反应时间条件下所得样品的黑色饱和度均大于标样。

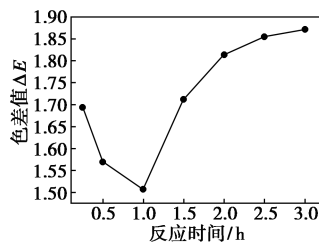


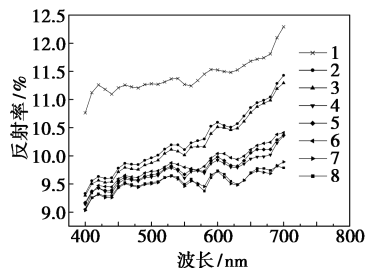
图7 反应时间与样品色差值之间的关系

由图7可以看出,随着反应时间的增加,色差值呈现先减小后增大的变化趋势,当反应时间为1.0 h

时,色差值 $\Delta E = 1.507$ 最小,所得样品与标样的颜色差异最小。反应混合液初始摩尔比为 1.31:1,溶液中有大量 Fe^{2+} 及 $Fe(OH)_2$ 需要被氧化成 Fe^{3+} 、 $FeOOH$ 或 $Fe(OH)_3$, 才能达到 Fe_3O_4 中 $n(Fe^{3+})/n(Fe^{2+}) = 2.0:1$ 的理论要求^[19]。氧化过程需要一定的时间,若反应时间太短,氧化反应不充分,导致 $Fe(OH)_2$ 剩余而进入到产物中,最终使产物颜色不纯,与标样的色差值增大。根据反应(4)和(5),生成 Fe_3O_4 是脱水过程,脱水需要一定的时间,反应时间太短,反应(4)和(5)不能彻底进行,剩余的 $Fe(OH)_2$ 、 $FeOOH$ 或 $Fe(OH)_3$ 进入产物中,烘干之后导致产物颜色不纯,与标样的色差值增大。若反应时间太长, Fe^{2+} 及 $Fe(OH)_2$ 被过量氧化,最终导致产物颜色不纯,与标样的色差值增大,所以反应时间也不宜太长。因此,反应时间取 1.0 h 为宜。

2.4 反应温度对光反射率及色差值的影响

在 Fe_3O_4 的制备过程中,温度不仅影响 Fe_3O_4 生成反应的进度,而且对 Fe_3O_4 颗粒结构和产物颜色也有影响。为了考察反应温度对产品光反射率及色差值的影响,实验中控制 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1.31:1, pH 为 10.0, 反应时间为 1.0 h 不变,调节反应温度制备氧化铁黑,其对样品光反射率及色差值的影响如图 8、图 9 所示。



1—标样;2—45℃;3—55℃;4—65℃;5—75℃;
6—85℃;7—90℃;8—95℃

图 8 不同反应温度所得样品的的光反射率

由图 8 可以看出,不同反应温度所得样品在各波长下的光反射率均小于标样,说明不同反应温度条件下所得样品的黑色饱和度均大于标样。

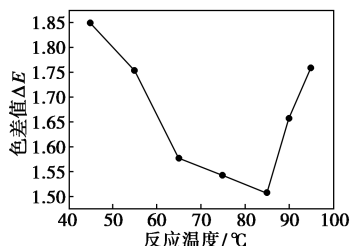


图 9 反应温度与样品色差值之间的关系

由图 9 可以看出,随着反应温度的增加,色差值呈先减小后增大的趋势,当反应温度为 85℃ 时,色差值 $\Delta E = 1.507$ 最小,所得样品与标样的颜色差异最小。因为反应(4)和(5)的脱水过程需要在一定的温度下才能进行,温度太低,脱水反应过程难以进行或脱水反应过程进行缓慢,在一定的反应时间内,还有 $Fe(OH)_2$ 、 $FeOOH$ 或 $Fe(OH)_3$ 剩余,最终导致产物颜色不纯,与标样的色差值增大。 Fe_3O_4 结晶具有反尖晶石结构^[20], Fe_3O_4 的生成是一个结构重组的过程,这个过程需要在较高的温度下进行。在 pH>9 时,高温有利于 Fe_3O_4 的生成,低温会导致 $FeOOH$ 的生成^[18]。反应过程中温度太高时,在碱性条件下 Fe^{2+} 及 $Fe(OH)_2$ 更易于被氧化,最终导致产物颜色不纯,与标样的色差值增大。因此,反应温度取 85℃ 为宜。

2.5 氧化铁黑产品指标及分析表征

根据 2.1 分析结果,在制备氧化铁黑过程中,控制反应混合溶液中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1.31:1, pH 为 10.0, 反应时间为 1.0 h, 反应温度为 85℃, 制备氧化铁黑。根据氧化铁黑颜料 HG/T 2250—91 行业标准的测定方法对产品各项指标进行测定,结果如表 1 所示。对样品进行 XRD 和 FESEM 分析,结果如图 10、图 11 所示。

表 1 最佳条件下制得的氧化铁黑产品指标

项目	指标	
	合格品	自制样品
铁质量分数(以 Fe_3O_4 表示)/%	≥90	93.2
105℃挥发物质量分数/%	≤2	1.01
水溶物质量分数/%	≤1	0.86
筛余物(45 μm 筛孔)质量分数/%	≤1	0.65
水萃取液酸碱度/mL	≤20	17
水悬浮液 pH	5~8	7.12
吸油量/[g·(100 g) ⁻¹]	15~25	22
总钙质量分数(以 CaO 表示)/%	≤0.3	0.21
颜色(与标准样比)	稍	近似
相对着色力(与标准样比)/%	≥90	95
有机着色物的存在	阴性	阴性

由表 1 可以看出,制得的氧化铁黑样品各项指标均达到氧化铁黑颜料 HG/T 2250—91 中规定的合格品标准。另外,由图 10 可以看出,样品的衍射图谱在 $2\theta = 30.157、35.521、43.172、57.098、62.703^\circ$ 处具有明显的衍射峰,对照 ICDD,样品衍射

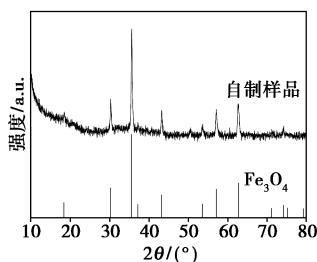


图10 氧化铁黑样品 XRD 图谱

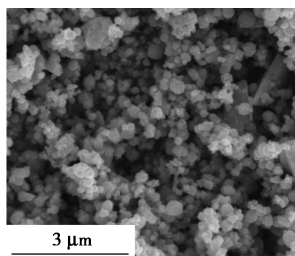


图11 氧化铁黑样品 FESEM 照片

峰与 No. 88-0315 标准图谱相一致,证明所制样品物相组成为 Fe_3O_4 。由图 11 可以看出,所得的氧化铁黑样品的微观形态为大小不均一、形状不规则的立方颗粒状,粒径分布约在 100~500 nm。

3 结论

(1)以硫酸铁和硫酸亚铁为原料,采用共沉淀法制备了氧化铁黑,氧化铁黑产品与标样之间的色差受 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比、反应体系 pH、反应时间和反应温度等因素的影响。

(2)最佳制备条件为反应混合溶液中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1.31:1, pH 为 10.0, 反应时间为 1.0 h, 反应温度为 85℃, 所得样品黑色饱和度大于标样,与标样的色差值 ΔE 最小。

(3)制得的氧化铁黑样品物相组成为 Fe_3O_4 , 微观形态为大小不均一、形状不规则的立方颗粒状,粒径分布约在 100~500 nm 范围内,各项指标均达到氧化铁黑颜料 HG/T 2250—91 中规定的合格品标准。

参考文献

[1] 孙晓庆,杜松松,周志祥.加成氧化法氧化铁黑合成技术研究

[J].广东化工,2015,42(14):65-67.

- [2] 林治华.氧化铁颜料性能和应用介绍[J].上海涂料,1997,(4):17-24.
- [3] 朱井安.氧化铁黑生产工艺的优化[J].广东化工,2012,39(13):55-57.
- [4] 何运兵,邱祖民,佟珂.制备纳米 Fe_3O_4 的研究进展[J].化工科技,2004,12(6):52-57.
- [5] 李东风,孟哲,贾振斌,等.化学共沉淀法制备纳米级软磁铁氧体研究进展[J].应用科技,2003,30(4):54-56.
- [6] Aphsteguy J C, Kurlyandskaya G V, de Celis J P, et al. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 161: 243-249.
- [7] Petcharoen K, Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method [J]. Materials Science and Engineering: B, 2012, 177(5): 421-427.
- [8] 林本兰,沈晓冬,崔升.液相共沉淀法制备四氧化三铁纳米粉[J].无机盐工业,2005,37(3):24-25.
- [9] 郑国华,陈洁,梁京祯,等.共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 的正交实验研究及特性[J].磁性材料及器件,2015,(05):14-18,46.
- [10] 杨喜云,龚竹青,陈白珍.高着色力氧化铁黑颜料的制备[J].涂料工业,2003,33(7):22-23.
- [11] 张首才,张金晶,左青卉.利用废铁屑制备氧化铁黑的研究[J].吉林师范大学学报:自然科学版,2004,25(1):70-71.
- [12] 李雁,徐明仙,林春绵.硫铁矿废水制备铁黑颜料的工艺[J].化工进展,2010,(1):168-172.
- [13] 徐海松.颜色信息工程[M].杭州:浙江大学出版社,2005.
- [14] 郑利平.色差计基本原理及其在文物修复作色中的实际应用[J].重庆工学院学报,2007,21(11):61-63.
- [15] Meng J H, Yang G Q, Yan L M, et al. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4 [J]. Dyes and Pigments, 2005, 66(2): 109-113.
- [16] Mascolo M C, Pei Y, Ring T A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases[J]. Materials, 2013, 6(12): 5549-5567.
- [17] 程翔,贺全国,楚广等. Fe_3O_4 纳米材料的制备研究[J].广东化工,2008,35(2):5-7.
- [18] 沈腊珍.利用钢厂除尘灰合成纳米级磁性氧化铁黑颜料的研发[D].天津:天津大学,2003.
- [19] Shen L, Qiao Y, Guo Y, et al. Preparation and formation mechanism of nano-iron oxide black pigment from blast furnace flue dust[J]. Ceramics International, 2013, 39(1): 737-744.
- [20] 钟文定.铁磁学(中册)[M].北京:科学出版社,1987.■