

纯氧法合成氧化铁红晶种的研究

陈永杨¹, 施险峰², 马利群², 张淑平^{1*}

(1. 上海理工大学, 上海 200093; 2. 上海华谊(集团)公司技术中心, 上海 200241)

摘要:以 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在纯氧加压条件下反应得到铁红晶种, 并研究了其转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的历程。利用 X 射线衍射仪、激光粒度仪与场发射扫描电镜等对产物进行表征。结果表明, 产物的晶型、颜色均与空气法晶种氧化出来的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相同。但是纯氧法可节省大量时间、提高生产效率, 且通过控制反应时间可以得到所需粒径与颜色的铁红产品。

关键词: 铁红晶种; 纯氧氧化; $\delta\text{-FeOOH}$; 氧化铁红

中图分类号: F416.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0180-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.038

Study on synthesis of ferric oxide red crystal seeds by pure oxygen method

CHEN Yong-yang¹, SHI Xian-feng², MA Li-qun², ZHANG Shu-ping^{1*}

(1. University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China;

2. Technology Center, Shanghai Huayi (Group) Company, Shanghai 200241, China)

Abstract: Ferric oxide red crystal seeds are obtained through reacting NaOH with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ under pure oxygen pressure conditions and the process of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is studied. The product is characterized by an X-ray diffractometer, a laser particle size analyzer, and a field emission scanning electron microscope. The results show that the amorphous form of $\delta\text{-FeOOH}$ is formed under oxygen conditions, and can be further oxidized to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and the seed form and color of the product are the same as the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthesized by air crystal seed method. However, the pure oxygen method can save more time and gain a higher production efficiency than air crystal seed method. Through controlling the reaction time, the ferric oxide product with desired particle size and color can be obtained.

Key words: ferric oxide red crystal seed; pure-oxygen oxidation; $\delta\text{-FeOOH}$; ferric oxide red

氧化铁系颜料是世界第 2 大无机颜料^[1], 主要分为氧化铁红、氧化铁黄和氧化铁黑 3 种^[2-3]。氧化铁红是氧化铁颜料中不可缺少的重要组成部分, 其主要成分为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 广泛应用于食品药品添加剂、医疗材料、化妆品添加剂、颜料和涂料等方面^[4-7]。

合成氧化铁红的方法主要有干法和湿法 2 种。干法主要包括绿矾煅烧法^[8]、铁黄煅烧法^[9]、铁黑煅烧法^[10]、硫酸亚铁纯碱煅烧法^[11]等。湿法合成氧化铁红包括空气氧化法也称液相氧化法^[12], 主要为硫酸法^[13]、硝酸法^[14]、混酸法^[15]以及改进工艺如水热法^[16]和包核法^[17]等。

笔者通过 FeSO_4 溶液和 NaOH 在高压反应釜中与纯氧反应合成 $\delta\text{-FeOOH}$ 。由于 $\delta\text{-FeOOH}$ 非常不稳定, 升温后容易发生晶型转化, 变成为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 即氧化铁红^[18-20]。因此, 将 $\delta\text{-FeOOH}$ 直接作为晶种, 在合适条件下省略其晶型转化步骤直接氧化得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 从而大大缩短合成晶种所需要的时间。

1 实验

1.1 实验药品及仪器

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、NaOH (分析纯)、98% 浓 H_2SO_4 (分析纯)、氧气 (99%)。PH 计、空气泵、离心机、电热鼓风干燥箱、高压反应釜等; 场发射电子扫描显微镜、激光粒度仪、X 射线衍射仪等。

1.2 纯氧法晶种的合成

纯氧晶种合成装置为高压法反应釜, 如图 1 所示。实验中取 100 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加 900 g 去离子水配成质量分数为 10% 的硫酸亚铁溶液, 开启磁力搅

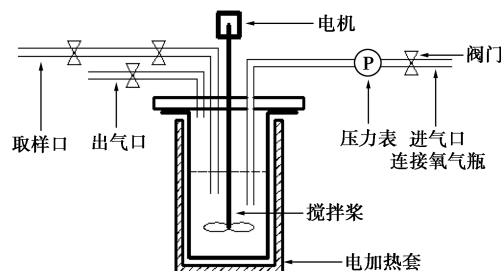


图 1 高压反应釜装置

收稿日期: 2019-09-07; 修回日期: 2020-05-06

作者简介: 陈永杨 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为精细化工, 996925845@qq.com; 张淑平 (1967-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为化学化工与环境、食品及材料交叉领域, 通讯联系人, zhang_lucy9999@vip.126.com。

拌,按照 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔比为 2:1 加入 10% 的 NaOH 溶液,测定其初始 pH 后加入高压反应釜中。组装好高压反应釜,开启机械搅拌电机,通入氧气并置换 3 次,维持氧气压力恒定为 0.4 MPa。

1.3 纯氧晶种的氧化

取 200 g 纯氧合成的晶种,用去离子水洗涤,离心,反复 3 次,去除其中未反应完的 FeSO_4 和 Na_2SO_4 后加入三口烧瓶中。开启电磁搅拌与加热,待溶液升温至 80°C 以上后加入一定量的硫酸亚铁溶液,维持溶液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度为 $20 \text{ g}/(100 \text{ mL})$,用 10% 的 NaOH 溶液调节其 pH 为 4 左右,通过补加硫酸亚铁溶液与 NaOH 溶液使反应 pH 维持在 2~3 之间。

2 结果及讨论

2.1 纯氧法合成晶种的分析

为了合成出纯净的 $\delta\text{-FeOOH}$,实验中分别控制变量为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔比(如表 1 所示)和氧气压力(如表 2 所示),其余条件相同。

表 1 不同摩尔比的反应条件

$n(\text{Fe}^{2+})/$ $n(\text{OH}^-)$	氧气压力/ MPa	搅拌速率/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/ min
1.6:1	0.4	400	20	40
1.8:1	0.4	400	20	40
2:1	0.4	400	20	40
2.2:1	0.4	400	20	40

表 2 不同氧气压力下的反应条件

氧气压力/ MPa	摩尔比	搅拌速率/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/ min
0.1	2	400	20	40
0.2	2	400	20	40
0.3	2	400	20	40
0.4	2	400	20	40

不同摩尔比和不同氧气压力条件下产物的 XRD 谱图如图 2 所示。 $\delta\text{-FeOOH}$ 是没有晶型的物质,所以没有杂晶的纯相 $\delta\text{-FeOOH}$ 在 XRD 中应该不出峰。所以由图 2(a) 中可以看出,摩尔比为 1.6、1.8 与 2.2 时,XRD 表征时都或多或少的出现一些杂峰,而摩尔比为 2:1 时反应产物的杂晶峰最少,生成的 $\delta\text{-FeOOH}$ 最为纯净。

在改变氧气压力的实验中,高压釜中氧气的压

力分别为 0.1、0.2、0.3 MPa 和 0.4 MPa。由图 2(b) 中可以看出,在氧气压力较低时,反应不够剧烈,所以生成的 $\delta\text{-FeOOH}$ 不纯,XRD 中有杂晶峰出现;而当高压釜中的氧气压力达到 0.4 MPa 时,生成的 $\delta\text{-FeOOH}$ 的 XRD 中已经几乎没有杂晶峰了。

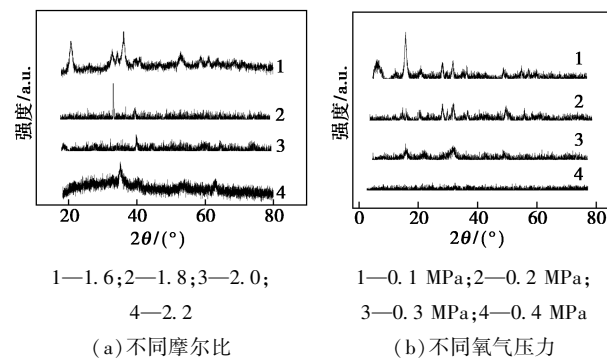


图 2 不同摩尔比与不同氧气压力条件下产物的 XRD 图

2.2 纯氧晶种的氧化结果分析

合成的纯相 $\delta\text{-FeOOH}$ 能否作为晶种被直接氧化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 仍然需要实验验证。所以按照硫酸法合成氧化铁红的氧化工艺来设定实验参数。并且在不同的时间取样,观察晶种是否转化。氧化实验的反应条件如表 3 所示。

表 3 纯氧晶种的氧化条件

氧化时间/ h	溶液 pH	氧化温度/ $^\circ\text{C}$	搅拌转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	空气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
10	3~4	85	300	5
20	3~4	85	300	5
30	3~4	85	300	5
40	3~4	85	300	5

按照表 3 所示的反应条件氧化 $\delta\text{-FeOOH}$,并且在反应 10、20、30 h 和 40 h 时取样,用 XRD 和激光粒度仪对其进行表征,结果如图 3 所示。

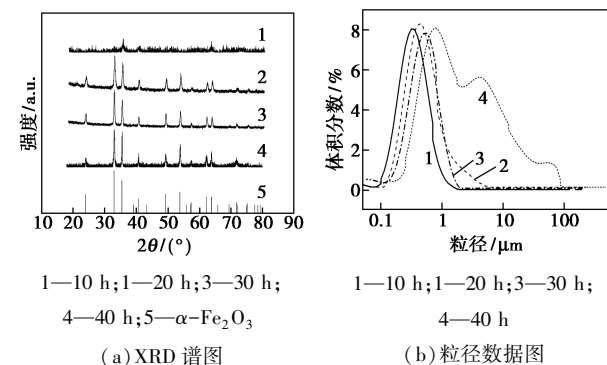


图 3 不同氧化时间的 XRD 谱图和粒径分布图

由图 3(a) 中可以看出, 在氧化反应进行 10 h 时, 晶种尚未完全转化, 产物结晶程度不好, 无明显的晶体峰; 当氧化 20 h 后, δ -FeOOH 基本已经完全转化为 α -Fe₂O₃, 出现了明显的 α -Fe₂O₃ 衍射峰; 随着氧化反应的继续进行, 在反应了 30 h 与 40 h 后, XRD 衍射峰并无明显变化。将反应 10、20 h 和 40 h 的 3 个样品与 α -Fe₂O₃ 的 XRD 标准谱图对比发现, 反应生成的产物为 α -Fe₂O₃, 且结晶程度良好。但是生成的 α -Fe₂O₃ 粒径必须达到一定范围内, 才能具有颜料性能。所以还需要测定其粒径是否随着氧化反应的进行而变化。

由图 3(b) 可以看出, 氧化产生的 α -Fe₂O₃ 粒径随着时间的增加而增加, 所以只需要控制反应时间使其粒径达到要求, 就可以得到颜色满足要求的铁红颜料。

氧化 20 h 和 40 h 的氧化铁红的扫描电镜图如图 4 所示。

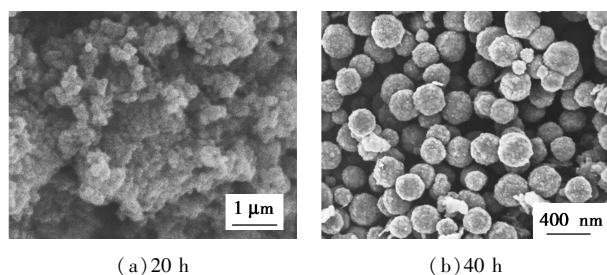


图 4 不同氧化时间的氧化产物的扫描电镜图

从图 4 中可以看出, 氧化时间为 20 h 时, XRD 谱图中表明 δ -FeOOH 均已转化为 α -Fe₂O₃, 但是从 SEM 图来看, 生成的 α -Fe₂O₃ 尚未完全成为球形, 且分散不均匀, 所以可以判断反应仍未达到终点。氧化时间还不够。

当氧化 40 h 后, SEM 图中显示所有的 δ -FeOOH 均已转化为 α -Fe₂O₃, 且生成的产物为均匀完整的球形。且粒径分布在范围之内。颜色为明亮的红棕色, 与空气法合成的晶种氧化成的铁红颜色相同。所以用纯氧合成 δ -FeOOH, 再将其作为晶种合成 α -Fe₂O₃ 切实可行, 且可以缩短合成晶种所需要的时间。

3 结论

(1) 硫酸法合成氧化铁红过程中, 无法直接用 NaOH 与 FeSO₄·7H₂O 合成出 α -Fe₂O₃, 必须先生成 γ -FeOOH, 然后再转化为 α -Fe₂O₃。而在纯氧加压条件下生成 δ -FeOOH。

(2) 氧化速率越快, 越容易生成 δ -FeOOH, 并且

根据实验结果来看, 合成 δ -FeOOH 的合适条件为: FeSO₄·7H₂O 与 NaOH 的摩尔比为 2, 转速为 400 r/min, 氧气压力为 0.4 MPa, 反应温度为 20℃。

(3) 以 δ -FeOOH 为晶种合成 α -Fe₂O₃ 可行, 且氧化产物的晶型、形状均与以 γ -FeOOH 为晶种氧化成的 α -Fe₂O₃ 相同, 且颜色可根据反应时间来调节。

(4) 将 δ -FeOOH 氧化为 α -Fe₂O₃ 的合适条件为: 溶液 pH 维持在 3~4、温度为 85℃、空气流量为 5 L/min、转速 300 r/min。且在氧化 20 h 后, δ -FeOOH 已经基本转化为 α -Fe₂O₃; 氧化 40 h 后, 产生的 α -Fe₂O₃ 为均匀完整的球形。

参考文献

- [1] 杨宗志. 世界合成氧化铁颜料工业概况(II)[J]. 涂料工业, 1995, (3): 27-31.
- [2] 李红英, 樊红莉, 孟德素. 氧化铁系颜料制备方法进展[J]. 山东化工, 2010, 39(1): 27-29.
- [3] Bowles J F W. The iron oxides; Structure, properties reactions occurrence and uses[J]. Mineralogical Magazine, 1997, 61(408): 740-741.
- [4] Sundar S, Mariappan R, Min K, et al. Facile biosurfactant assisted biocompatible α -Fe₂O₃ nanorods and nanospheres synthesis, magneto physicochemical characteristics and their enhanced biomolecules sensing ability[J]. RSC Advances, 2016, 6(81): 77133-77142.
- [5] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] Imran M, Shaik A H, Ansari A R, et al. Synthesis of highly stable γ -Fe₂O₃ ferrofluid dispersed in liquid paraffin, motor oil and sunflower oil for heat transfer applications[J]. RSC Advances, 2018, 8(25): 13970-13975.
- [7] Katsuki H, Komarneni S. Role of α -Fe₂O₃ morphology on the color of red pigment for porcelain[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 6(1): 183-185.
- [8] Zhang Y, Li Z, Zeng Y, et al. A green process for recovery of H₂SO₄ and Fe₂O₃ from FeSO₄·7H₂O by modeling phase equilibrium of the Fe(II)-SO₄²⁻-H⁺-Cl⁻ system[J]. Aiche Journal, 2017, 63(10): 4549-4563.
- [9] Diamandescu L, Calogero S, Popescu-Pogriion N, et al. Mechanism and reaction kinetics in the solid phase transformation α -FeOOH→ α -Fe₂O₃ studied by Mössbauer spectroscopy[J]. Solid State Ionics, 1997, 101-103(1-2): 591-596.
- [10] Jafari A, Shayesteh S F, Salouti M, et al. Dependence of structural phase transition and lattice strain of Fe₃O₄ nanoparticles on calcination temperature[J]. Indian Journal of Physics, 2014, 89(6): 1-10.
- [11] 苗玉芳, 赵强. 天然碱制备无机颜料铁红[J]. 化学与粘合, 1991, (1): 35-35.

(下转第 186 页)

合后会使得 230 nm 处的吸收峰升高,随着反应时间的延长,310 nm 处的萘环吸收峰降低,反应进行到 50 min 时几乎消失,说明漆酶可以降解萘环。

3 结论

(1) 米曲霉菌漆酶对酸性橙有较好的脱色效果。在酶量为 2 mL、pH=6、温度为 50℃ 条件下,酸性橙质量浓度为 0 g/L 的脱色率可达 88.32%。

(2) 金属离子 Mg^{2+} 对漆酶脱色有一定的促进作用, Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 对漆酶脱色有抑制作用,其中 Fe^{2+} 为完全抑制作用。酶抑制剂实验表明,EDTA 对脱色的抑制作用不明显,而 SDS 的抑制作用非常明显。

(3) 紫外光谱分析表明,漆酶催化降解酸性橙时,酸性橙的偶氮双键被破坏,随着反应时间的延长萘环也会被打开。

参考文献

- [1] Daassi D, Frikha F, Zouarimechichi H, *et al.* Application of response surface methodology to optimize decolourization of dyes by the laccase-mediator system [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 108(108): 84-91.
- [2] Pramanik S, Chaudhuri S. Laccase activity and Azo dye decolorization potential of *podospyna elegans* [J]. *Mycobiology*, 2018, 46(1): 79-83.
- [3] Robati D, Mirza B, Rajabi M, *et al.* Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2016, 284(7): 687-697.
- [4] Cai C, Zhang H, Zhong X, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283(283): 70-79.
- [5] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜. 染料废水处理技术研究进展 [J]. *化工学报*, 2013, 64(1): 84-94.
- [6] 宋昭仪, 胥维昌, 马文静. 偶氮染料废水处理技术及研究进展 [J]. *染料与染色*, 2018, 55(6): 56-60.
- [7] Mota T R, Kato C G, Peralta R A, *et al.* Decolourization of congo red by *ganoderma lucidum* laccase: Evaluation of degradation products and toxicity [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2015, 226(10): 351-362.
- [8] 杨波, 杜丹, 孙也. 漆酶对活性黑 KN-B 和直接大红染料的脱色性能 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(12): 4835-4840.
- [9] Piao M, Zou D, Ren X, *et al.* High efficiency biotransformation of bisphenol A in a fluidized bed reactor using stabilized laccase in porous silica [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2019, 126: 1-8.
- [10] Sun K, Kang F, Waigi M G, *et al.* Laccase-mediated transformation of triclosan in aqueous solution with metal cations and humic acid [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 105-111.
- [11] 薛林贵, 莫天录, 李文伟. 白腐真菌处理染料废水的研究进展 [J]. *化工学报*, 2015, (7): 1-6.
- [12] Catherine H, Frédéric D, Penninckx M. Product formation from phenolic compounds removal by laccases: A review [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2016, 5: 250-266.
- [13] 詹琪, 廖红福, 张敏. 漆酶催化复合染料酸性黑 ATT 脱色的研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(5): 1236-1241.
- [14] Wang X, Hu J, Liang Y. Effects of metal ions on laccase activity [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2011, 23(12): 5422-5424.
- [15] Murugesan K, Kim Y M, Jeon J R, *et al.* Effect of metal ions on reactive dye decolorization by laccase from *Ganoderma lucidum* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 523-529.
- [16] 赵世光, 刘强, 张庆庆. 灵芝漆酶对直接蓝 86 的催化脱色性能 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 765-770.
- [17] 刘士姮, 汪世龙, 孙晓宇, 等. 酸性橙 7 降解的微观反应机理及动力学研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(5): 776-779.
- [18] Yuan R, Ramjaun S N, Wang Z, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(1): 173-179.
- [19] Ong S A, Min O M, Ho L N, *et al.* Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under solar light irradiation [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, 223(8): 5483-5493. ■
- [12] 余宗华, 范剑琴, 毛建军, 等. 用硫酸亚铁全液相合成颜料铁红的研究 [J]. *矿冶工程*, 1998, (4): 44-47.
- [13] Fouad N E, Ismail H M, Zaki M I. Recovery of red iron oxide pigmentary powders from chemically-modified steel-pickling chemical waste [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(1): 27-29.
- [14] Acarbas O, Ozenbas M. Preparation of iron oxide nanoparticles by microwave synthesis and their characterization [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8(2): 655-659.
- [15] 肖丁, 汪晓军. 氧化铁红生产的低污染工艺 [J]. *无机盐工业*, 2006, 38(4): 49-50.
- [16] Santhoshkumar P, Prasanna K, Jo Y N, *et al.* A facile and highly efficient short-time homogenization hydrothermal approach for the smart production of high-quality $\alpha-Fe_2O_3$ for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16712-16721.
- [17] 熊国宣, 张展适. 包核法制备氧化铁红颜的研究 [J]. *无机盐工业*, 1999, (3): 6-7.
- [18] Ishikawa T, Wei Y C, Kandori K. Characterization of the thermal decomposition products of $\delta-FeOOH$ by Fourier-transform infrared spectroscopy and N_2 adsorption [J]. [Rinsho ketsueki] *The Japanese Journal of Clinical Hematology*, 1992, 88(8): 1173-1177.
- [19] 孟哲, 贾振斌, 魏雨. 非晶态 $\delta-FeOOH$ 液相合成纳米级 $\alpha-Fe_2O_3$ 粉体的历程研究 [J]. *化学学报*, 2004, 62(5): 485-488.
- [20] Nishida N, Amagasa S, Kobayashi Y, *et al.* Synthesis of Cu-doped $\delta-FeOOH$ nanoparticles by a wet chemical method [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(7): 181-189. ■

(上接第 182 页)