

氨法制铁黄晶种形成过程研究

汤瑞湖^{1,2} 陈白珍¹

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南化工职业技术学院, 湖南 株洲 412004)

摘要:在铁黄生产用氨水作沉淀剂直接回收反应所生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 用作化学肥料或回收氨。研究了用氨水作沉淀剂时铁黄晶种的形成过程、品种颜色、物相的变化及晶种的形貌和粒度, 探讨了亚铁 Fe^{2+} 浓度、空气流量、碱比等对晶种形成的影响。 Fe^{2+} 的转化率随时间几乎呈直线变化, 符合零级反应的动力学特征; 在室温、空气流量为 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$ 、碱比为 0.25 和 Fe^{2+} 离子浓度为 $20\% \sim 40\%$ 的条件下可得到黄色、粒度细小且分布均匀、形貌类似针形的铁黄晶种。

关键词:氨法铁黄; 晶种制备; 粒度; 形貌

中图分类号: TQ138.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0135-03

Study on seed formation process in preparing ferric yellow by ammoniac method

TANG Rui-hu^{1,2}, CHEN Bai-zhen¹

(1. Institute of Metallurgical Science & Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2. Hunan Institute of Chemical Vocational Technology, Zhuzhou, Hunan 412004, China)

Abstract: Using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as precipitating agent in producing ferric yellow can direct recycle the by-product $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ for the chemical fertilizer or recycle ammonia. Formation of $\alpha\text{-FeOOH}$ seed, variation of seed color, physical phase, size and morphology of the seed were studied while using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the precipitating agent. The effects of Fe^{2+} concentration, air-flow and alkali ratio on seed formation were investigated. The results show that it is almost linear relation between time and Fe^{2+} conversion accordingly in compliance with the kinetic feature of zero order reaction, and the ferric yellow seed which is yellow, very fine, uniform and needlelike can be gained at ordinary temperature, $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ of air-flow, 0.25 of alkali ratio and $20\% - 40\%$ of Fe^{2+} concentration.

Key words: preparing ferric yellow by ammoniac method; seed formation; particle size; morphology

铁黄具有良好的颜料性能, 是氧化铁系颜料中产销量仅次于铁红的产品, 又是制备铁红、铁黑的原料, 特别是可作为生产优质磁粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的前驱体材料^[1-4]。用硫铁矿烧渣直接制得的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及硫酸亚铁结晶母液为原料, 以氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)代替氢氧化钠作沉淀剂制备铁黄, 对于资源的合理利用具有深远意义, 副产的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可从溶液中直接回收用作化学肥料, 也可在溶液中加入碱蒸氨回收氨, 但有关氨水作沉淀剂的报道很少, 用于工业生产的更是少见。制备晶种是铁黄生产的关键步骤, 晶种好坏决定着氧化铁黄及后续产品的质量^[5-6]。笔者探讨铁黄晶种的形成过程、粒度大小及分布和形貌, 摸索形成粒度细小且均匀、形貌佳的晶种的最佳工艺条件, 为工业生产提供理论依据和工艺参数。

1 实验部分

酸法合成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶种是在 $1\ 000 \text{ mL}$ 的三口瓶中进行。室温下, 将配置好一定浓度的硫酸亚铁

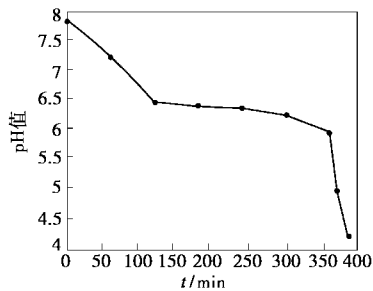
(由广东云浮硫铁矿集团公司硫酸烧渣直接制得)溶液(控制 pH 值 3 左右)倒入 $1\ 000 \text{ mL}$ 的三口瓶中, 按碱比(即 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 FeSO_4 摩尔比的 2 倍)要求加入一定体积的工业纯浓氨水(含 NH_3 质量分数 $28\% \sim 30\%$ 、密度 0.9 g/mL), 晶种液总体积为 300 mL 左右(以下同)。然后通空气氧化, 用玻璃转子流量计计量空气流量, 通气管底部是一个钻有通气孔的玻璃球, 空气同时起搅拌作用。待 pH 值降至 5 左右时, 晶种颜色即可达到要求, 整个晶种制备过程完毕。

在实验过程中, 每隔一定的时间用精密 pH 计(pHS-3C 型)测定反应体系的 pH 值, 取样用重铬酸钾法分析 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度, 在不同时间取样用 X 射线衍射仪分析晶种物相。用扫描电镜观察晶种的形貌, 并用粒度分析仪测定晶种的粒度及其分布。

2 结果及讨论

2.1 晶种制备过程中 pH 值随时间的变化

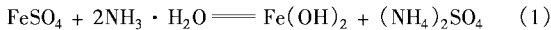
晶种制备过程中, pH 值与时间的关系如图 1 ,



Fe^{2+} 质量分数 10%, 碱比 0.28, 空气流量 $0.20 \text{ m}^3/\text{h}$

图 1 晶种制备阶段体系 pH-t 变化曲线

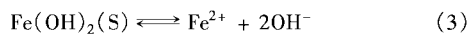
可看出在反应前期溶液的 pH 值随氧化反应的进行而下降, 因为制备晶种时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按一定化学计量比加入到 FeSO_4 溶液中, 混合后产生绿色沉淀(绿锈):



通入空气后, 溶液中的 Fe^{2+} 与溶液中的溶解氧发生反应, 释放出 H^+ :



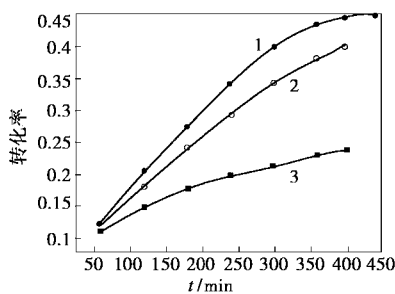
故溶液 pH 值降低。反应进行到 2 h 左右后, 出现了溶液 pH 值几乎不随时间而变的状态, 说明溶液中除发生反应(2)外还存在以下反应:



即此时达到了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解和 Fe^{2+} 氧化的动态平衡^[7], $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解速率等于 Fe^{2+} 氧化速率。当 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解接近完全时, 溶解-氧化平衡被破坏, pH 值急剧下降, 此时晶种制备基本结束, pH 值为 5 左右, 晶种颜色为淡黄色, 晶种陈化 12 h 后, 颜色不变, pH 值降为 4.5 左右。

2.2 Fe^{2+} 转化率及浓度与时间的关系

在晶种制备的过程中, 每隔一定的时间取样, 测定 Fe^{2+} 的浓度和转化率。考察 Fe^{2+} 初始浓度及通气量与 Fe^{2+} 转化率与时间的关系, 如图 2。



1— Fe^{2+} 质量分数 20%, 碱比 0.25, 空气流量 $0.20 \text{ m}^3/\text{h}$;
2— Fe^{2+} 质量分数 20%, 碱比 0.25, 空气流量 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$;
3— Fe^{2+} 质量分数 30%, 碱比 0.25, 空气流量 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$

图 2 Fe^{2+} 的转化率与时间的关系

由图 2 可知, Fe^{2+} 的转化率随氧化时间几乎成直线变化, 符合零级反应的动力学特征^[8]。这可能是由于悬浮液中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡, Fe^{2+} 浓度基本维持不变。在碱比和 Fe^{2+} 浓度相同时, 空气流量大, Fe^{2+} 氧化速度快; 在其他条件相同的情况下, Fe^{2+} 浓度低, Fe^{2+} 氧化速度快。晶种的制备过程是一个复杂的多相反应, 这个过程需要的时间比较长, Fe^{2+} 转化率不是很大。

2.3 晶种形成过程中物相组成的变化

在晶种形成的过程中, 每隔一段时间取样进行 X 射线衍射检测, 以确定晶种形成过程中物相组成的变化, 所得结果如表 1 和图 3。

表 1 晶种形成过程中物相组成的变化

制备时间	晶种颜色	pH 值	物相组成
80 min	蓝色	7.20	非晶态为主
160 min	深蓝色	6.50	非晶态、少量中间物质
390 min	墨绿色	6.40	少量 α - FeOOH 、中间物质多
510 min	黄绿色	6.20	大量 α - FeOOH 、中间物质减少
700 min	土黄色	5.20	α - FeOOH 、中间物质消失
陈化 12 h	土黄色	5.18	α - FeOOH

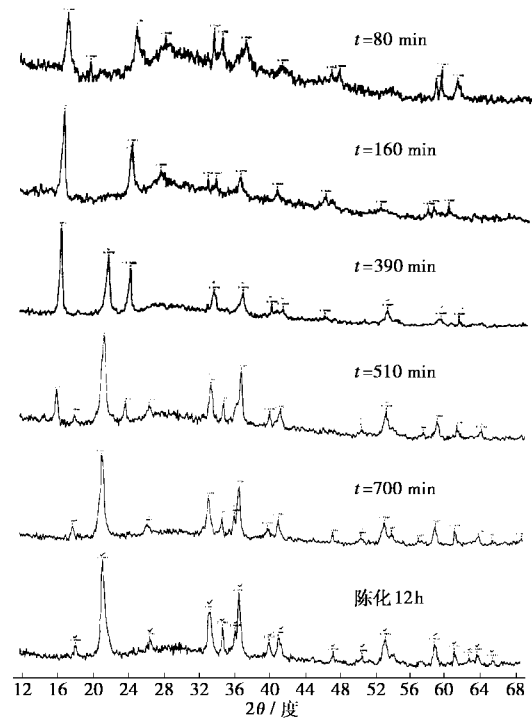


图 3 不同时段制备晶种的 X 射线衍射图

从表 1 和图 3 可以看出, 在反应前期, 晶种液中以非晶态物质为主, 即 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬浮体, 且 α - FeOOH 有可能被悬浮体所遮盖, 因为晶种液为蓝色。随着氧化反应的进行, 非晶态物质逐渐减少, 并

且形成了中间体物质 $\text{Fe}_3\text{O}_4^{[9-10]}$, 晶种液颜色加深。随晶种液的 pH 值的降低, Fe_3O_4 溶解, 非晶态物质逐渐向晶态物质转化, 且中间体物质在逐渐减少, 晶种液颜色变为黄绿色。最后晶种液全部转变成晶态的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 中间体物质消失, 此时晶种制备完毕。从衍射图可看出晶种陈化对晶种的物相组成几乎没有影响。

2.4 影响晶种形成的因素

2.4.1 Fe^{2+} 浓度对晶种形成的影响

Fe^{2+} 质量分数对晶种制备的影响如表 2 所示, 晶种制备时间延长, 而晶种颜色变黄、变亮。因为硫酸亚铁与氨水作用形成氢氧化亚铁胶体, 可以得到粒子小而数量多的晶种, 为后面生产高质量的铁黄提供了保障。 Fe^{2+} 质量分数一般控制在 20% ~ 40% 为宜。

表 2 Fe^{2+} 浓度对晶种制备的影响

Fe^{2+} 质量 分数/%	空气流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	晶种制备 时间/h	碱比	起始 pH 值	终点 pH 值	晶种 颜色
40	0.10	19	0.25	7.50	5.3	黄, 稍亮
30	0.10	11	0.25	7.25	5.5	土黄
20	0.10	7.5	0.25	7.70	5.1	浅黄

2.4.2 碱比对晶种形成的影响

碱比大时晶种制备过程中起始 pH 值高, 由 FeOOH 的生成相图^[9-10]可知, 酸法制铁黄的铁黄晶种只能在弱酸性条件下形成。碱比过大, 则生成的氢氧化亚铁多, 将使晶种液过稠, 导致空气分布不均匀, 而且 Fe^{2+} 扩散缓慢, 易产生杂晶。因而碱比控制在 0.25 ~ 0.3 为宜; 或在硫酸亚铁溶液中, 直接加入氨水, 控制起始 pH 值在 7.0 ~ 7.5。

2.4.3 空气流量对晶种形成的影响

表 3 空气流量对晶种形成的影响

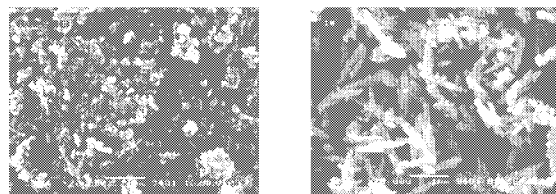
Fe^{2+} 质量 分数/%	空气流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	碱比	晶种制备 时间/h	起始 pH 值	终点 pH 值	Fe^{2+} 氧 化率/%
20	0.06	0.25	22	7.65	5.20	45.1
20	0.10	0.25	12	7.55	5.15	44.5
20	0.20	0.25	6.7	7.70	5.01	44.2

空气流量对晶种形成的影响如表 3 所示, 空气流量大, 氧化速度快, 晶种制备时间短, 但空气流量过大, 晶种液激烈的翻滚会促使粒子表面扩散层厚

度变薄, 造成部分颗粒大小不一。因此空气流量应保持在 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$ 为宜。

2.5 晶种形貌及粒度

用扫描电镜观察晶种和铁黄的形貌(见图 4)。图 4(a)显示晶种的粒度非常细小, 粒度比较均匀, 所有粒子的大小都在 $0.91 \mu\text{m}$ 以下, 晶种有形成针状的趋势, 但尚未完全形成针状晶体。图 4(b)则表明铁黄是针状的晶体, 则说明二步氧化制铁黄是在晶种的基础上外延生长, 逐步长成针状的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶体。比较图 4(a)、(b)可知, 晶种的粒度比同晶种下的铁黄粒度小, 这也证实了铁黄的生长是在晶种的基础上长大, 没有二次成核。粒度分析仪测定的晶种及铁黄的粒度及其分布也证实了这一点。



(a) 晶种的形貌

(b) 铁黄的形貌

图 4 晶种和铁黄的形貌(放大 2 万倍)

3 结语

合成铁黄晶种控制的合适条件是: 室温, 空气流量 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$ (300 mL 晶种液), 碱比 0.25, Fe^{2+} 质量分数 20% ~ 40%。晶种制备的氧化反应对 Fe^{2+} 而言表现为零级反应。晶种制备过程中有 Fe_3O_4 中间体生成, 随反应的进行最后消失, 晶种形成过程是一个由非晶态向晶态逐渐转变的过程。

参考文献

- [1] 杨宗志. [J]. 涂料工业, 1994, (6): 37-41.
- [2] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 张吉林. [J]. 辽宁化工, 1999, (1): 28.
- [4] Krehual S, Popović S, Musić S. [J]. Materials Letters, 2002, 549: 108-113.
- [5] 岳天仪, 等. [J]. 应用化学, 1994, 11(2): 4.
- [6] 李春忠, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1995, (2): 13-17.
- [7] 李春忠, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1995, (6): 670-674.
- [8] Sada E, Kumazawa, Aoyama M. [J]. Chem Eng Comm, 1988, 71: 73-82.
- [9] 罗文中, 等. [J]. 化工冶金, 1990, 11(1): 2.
- [10] 宋宝珍, 等. [J]. 化工冶金, 1995, 16(2): 5. ■