

# 利用钛白副产物与氧化铁黄废液制备铵铁蓝及其工艺条件对 $\text{NH}_4^+$ 含量的影响

张东梅, 李明玉\*, 陈 锋

(暨南大学环境学院, 广东 广州 510630)

**摘要:**对利用钛白副产物硫酸亚铁及氨法铁黄产生的硫酸铵制备铵铁蓝进行了研究。铵铁蓝中  $\text{NH}_4^+$  的质量分数影响其性质, 通过调节硫酸亚铁浓度、硫酸铵浓度、硫酸铵与硫酸亚铁混合液的 pH 和白浆制备温度等因素, 考察  $\text{NH}_4^+$  质量分数对铵铁蓝性质的影响, 并用 XRD 和 SEM 对铵铁蓝进行了分析表征。结果表明, 在硫酸铵、硫酸亚铁和亚铁氰化钠浓度均为 0.2 mol/L 的条件下, 硫酸铵与硫酸亚铁混合溶液 pH 为 3, 白浆制备温度为 70℃, 热煮温度控制为 90℃, 经酸煮 2 h 后, 在 60℃ 下氧化, 得到含  $\text{NH}_4^+$  质量分数为 3.11% 的铵铁蓝, 其色泽明亮, 各项指标均优于 HG/T 3001—1999 行业标准。

**关键词:**硫酸亚铁; 硫酸铵; 铵铁蓝;  $\text{NH}_4^+$

中图分类号: X781.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0083-04

## Preparation of ammonium iron blue from titanium white by-product and iron oxide yellow waste liquid and influence of process conditions on $\text{NH}_4^+$ content

ZHANG Dong-mei, LI Ming-yu\*, CHEN Feng

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

**Abstract:** The preparation of ammonium iron blue is studied by using titanium white by-product  $\text{FeSO}_4$  and ammonium sulfate waste liquid from the production of iron oxide yellow as raw materials. The effect of  $\text{NH}_4^+$  content in ammonium iron blue on its properties is studied by adjusting  $\text{FeSO}_4$  concentration,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  concentration, pH of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{FeSO}_4$  mixture, reaction temperature. The results show that the ammonium iron blue with 3.11% of  $\text{NH}_4^+$  content can be achieved under the following conditions: 0.2 mol/L of all the concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 3 of pH of the mixed-solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{FeSO}_4$ , 70℃ of the reaction temperature, boiled for 2 hours at 90℃ in sulfuric acid and 60℃ of oxidation temperature. The color of the ammonium iron blue is bright and the quality is beyond the industry standard HG/T 3001—1999.

**Key words:**  $\text{FeSO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; ammonium iron blue;  $\text{NH}_4^+$

硫酸法生产钛白粉会产生大量的副产物七水硫酸亚铁, 每生产 1 t 钛白粉副产硫酸亚铁 3.5 ~ 4 t<sup>[1-4]</sup>, 如不充分利用将造成极大的资源浪费。采用氨法制铁系颜料是将硫酸亚铁资源化的途径之一, 目前已有较多相关研究<sup>[5-8]</sup>。但氨法制铁系颜料过程中又会产生大量的硫酸铵废液<sup>[9-10]</sup>, 这限制了其在工业上推广应用。铵铁蓝是一种以氰基络合物为基础的传统蓝色颜料, 其化学性质稳定, 广泛用于涂料和油墨工业。铵铁蓝的化学式为:  $[\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 制备铵铁蓝的原料为铁盐、铵盐和亚铁氰化物<sup>[11]</sup>。因此, 铵铁蓝为硫酸亚铁和硫酸铵的资源化提供了一条重要途径。

在制备铵铁蓝的过程中, 亚铁氰化物所含的钠或钾等碱金属离子被铵根离子与亚铁离子替换, 形成中间产物  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。该络合物被继续氧化得到铵铁蓝。而铵铁蓝中的  $\text{NH}_4^+$

的质量分数是影响其特性的关键因素之一<sup>[11]</sup>,  $\text{NH}_4^+$  质量分数越高, 铵铁蓝颜色越鲜艳。如何提高铵铁蓝中  $\text{NH}_4^+$  的质量分数成为人们关注的重要问题。但考察制备工艺条件对铵铁蓝中  $\text{NH}_4^+$  质量分数影响的研究却鲜见报道。

笔者对用硫酸亚铁和硫酸铵为主要原料制备铵铁蓝进行了研究, 考察了多种影响因素对铵铁蓝中  $\text{NH}_4^+$  质量分数的影响, 在经优化的工艺条件下, 制备了性能优于 HG/T 3001—1999 行业标准的铵铁蓝。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂

七水硫酸亚铁(硫酸法钛白副产物, 工业级); 硫酸铵废液(氨法铁黄废液, 硫酸铵质量分数为 12.4%); 亚铁氰化钠(化学纯); 其他试剂均为分

析纯。

### 1.1.2 仪器

pHS-3C 精密 pH 计; H50 磁力转子搅拌机; DK-S26 型电热恒温六孔水浴锅加热装置; SHZ-D (Ⅲ) 循环水式真空抽滤装置; 101-2-S 型电热恒温鼓风干燥箱; ACO-9610 超静音可调式气泵; XRD-7000 S/L 型 X 射线衍射仪; ZEISS Ultra 55 场发射扫描电子显微镜 (SEM)。

### 1.2 制备工艺流程

具体工艺流程如图 1 所示。

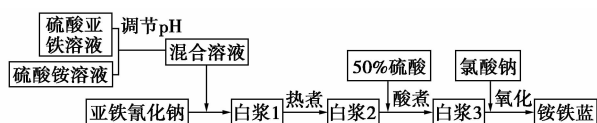


图 1 铁钴蓝制备工艺流程

将一定浓度的硫酸亚铁溶液和硫酸铵溶液各 150 mL 混合, 用 0.1 mol/L 稀硫酸调节 pH, 并加入到搅拌中的亚铁氰化钠溶液中, 控制反应温度。反应 10 min 后制得白浆  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 再将白浆在 90℃ 水浴中热煮 1 h, 随后加入 50% 硫酸调节白浆相对酸度 (反应式所需酸量的倍数, 如相对酸度为 3, 表示加入的酸量是反应式所需酸量的 3 倍) 至 3。沸水浴 2 h 后, 调节温度到 60℃, 加入 0.1 mol/L 的氯酸钠进行氧化反应 1 h 后, 得到铁钴蓝。然后将所得铁钴蓝沉淀进行抽滤、洗涤、干燥和研磨后, 即得到铁钴蓝粉末。

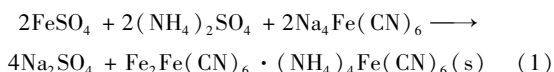
### 1.3 分析检测与表征

采用纳氏试剂分光光度法测定  $\text{NH}_4^+$  质量分数。由于该方法测定的样品为溶液, 故先用适量 NaOH 溶液将粉末铁钴蓝溶解。采用 X 射线衍射仪、电镜 (SEM) 对铁钴蓝进行分析。

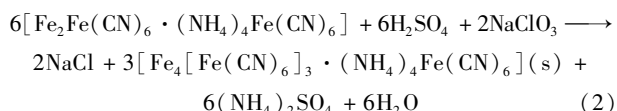
## 2 结果与讨论

### 2.1 铁钴蓝制备原理

采用硫酸亚铁、硫酸铵和亚铁氰化钠为原料制备铁钴蓝时, 其反应过程包括 2 个步骤: 首先是  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  白浆的制备:



然后再将白浆  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  中的 2 个  $\text{Fe}^{2+}$  氧化, 制得铁钴蓝:



铁钴蓝的外观色质与其中  $\text{NH}_4^+$  的质量分数有关,  $\text{NH}_4^+$  质量分数越高, 铁钴蓝色泽越鲜艳。而产品中  $\text{NH}_4^+$  质量分数的高低与制备过程中的反应物浓度和工艺条件有关。故为了得到较高  $\text{NH}_4^+$  质量分数的铁钴蓝产品, 需要对制备条件进行控制。

### 2.2 工艺条件对铁钴蓝 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

根据制备铁钴蓝的反应原理, 在亚铁氰化钠浓度不变的条件下, 体系中硫酸亚铁和硫酸铵浓度对铁钴蓝中的  $\text{NH}_4^+$  质量分数产生影响。

#### 2.2.1 硫酸亚铁浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

为考察体系中硫酸亚铁浓度变化对产品中  $\text{NH}_4^+$  质量分数的影响, 固定亚铁氰化钠浓度、硫酸铵浓度和反应温度等工艺条件, 调节反应液中硫酸亚铁浓度分别为 0.2、0.23、0.25、0.27、0.29 mol/L, 此时硫酸亚铁浓度与  $\text{NH}_4^+$  质量分数之间的关系如图 2 所示。

由图 2 可知, 当硫酸亚铁浓度在 0.2~0.29 mol/L

(上接第 82 页)

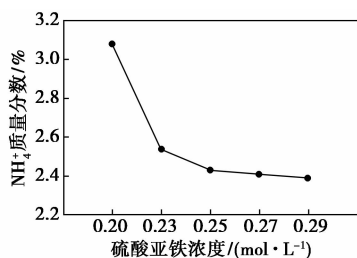
## 3 结论

(1) 利用净化剂三聚氰胺苯甲酸中的磷酸组分形成复盐沉淀而与其他杂质组分有效分离, 净化效果非常好, 特别适用于苯甲酸这种杂质多、杂质质量分数高的酸性成分的净化。

(2) 该方法将苯甲酸的净化过程与纯净磷酸氢二钠的生产结合为一体。过程简单, 反应条件温和, 能耗低, 结果理想, 实验路线在实际工业生产中具有很高的可行性和经济价值。

## 参考文献

- [1] 尤彩霞, 杨政发, 王贵珍, 等. 溶剂萃取法净化苯甲酸制磷酸二氢钾[J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 56-58.
- [2] 钟雪莲, 尤彩霞, 李富兰, 等. 苯甲酸净化制三聚磷酸钠研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 28-30.
- [3] 汤德元, 杨三可, 王邵东, 等. 一种苯甲酸的净化方法: 中国, 2009101026942[P]. 2010-05-19.
- [4] 徐春. 净化湿法磷酸的苯甲酸用于 DAP 生产[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(3): 37-39.
- [5] 杜怀明, 罗容珍, 刘兴勇, 等. 溶剂沉淀法净化苯甲酸工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(4): 17-19.
- [6] 路超, 张伟, 刘杰, 等. 氧化-沉淀法净化湿法磷酸的研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(9): 49-51. ■



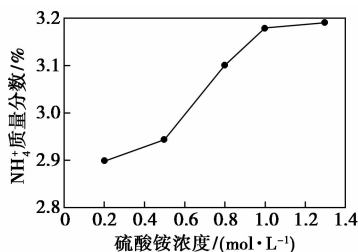
实验条件:0.2 mol/L 亚铁氰化钠,0.2 mol/L 硫酸铵,溶液 pH = 3,白浆制备温度为 70℃,90℃ 热煮 1 h,沸水浴酸煮 2 h,60℃ 氧化 1 h。

图2 硫酸亚铁浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

之间递增时,所制铵铁蓝中的 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数逐渐下降,当硫酸亚铁浓度为 0.2 mol/L,即硫酸亚铁与亚铁氰化钠摩尔比为 1:1 时, $\text{NH}_4^+$ 的质量分数最高,可达 3.08%。由铵铁蓝的制备原理式(1)可知,硫酸亚铁与亚铁氰化钠摩尔比的变化直接影响复盐 $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 各成分的比例,从而影响 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数。硫酸亚铁所占比例越大,所得白浆铁质量分数越高,相应 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数越低。

### 2.2.2 硫酸铵浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

固定亚铁氰化钠浓度、硫酸亚铁浓度和反应温度等工艺条件,调节反应液中硫酸铵浓度分别为 0.2、0.5、0.8、1.0、1.3 mol/L,考察硫酸铵浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响,结果如图 3 所示。



实验条件:0.2 mol/L 亚铁氰化钠,0.2 mol/L 硫酸铁,溶液 pH = 3,白浆制备温度为 70℃,90℃ 热煮 1 h,沸水浴酸煮 2 h,60℃ 氧化 1 h。

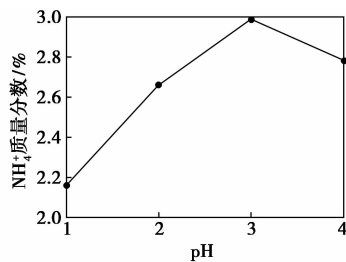
图3 硫酸铵浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

由图 3 可见,随着硫酸铵浓度的增大,铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 质量分数增大。硫酸铵浓度是铵铁蓝 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的主要决定因素,硫酸铵浓度增大导致白浆 $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数不断升高,因而铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 质量分数增大。当硫酸铵浓度达到 1.3 mol/L 时, $\text{NH}_4^+$ 质量分数最大,为 3.19%。硫酸铵浓度为 0.2 mol/L,铵铁蓝 $\text{NH}_4^+$ 质量分数为 2.90%,考虑到生产成本,后续实验选择

硫酸铵浓度为 0.2 mol/L。

### 2.2.3 硫酸铵与硫酸亚铁混合液 pH 的影响

其他实验条件不变,调节硫酸铵与硫酸亚铁混合溶液的 pH 分别为 1、2、3、4,考察混合溶液 pH 对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响,结果如图 4 所示。



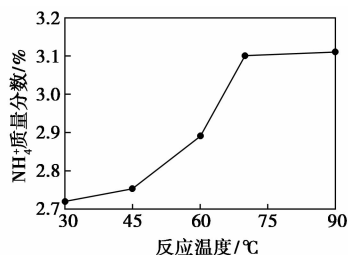
实验条件:亚铁氰化钠、硫酸铵和硫酸亚铁浓度均为 0.2 mol/L,白浆制备温度为 70℃,90℃ 热煮 1 h,沸水浴酸煮 2 h,60℃ 氧化 1 h。

图4 硫酸铵与硫酸亚铁混合溶液 pH 对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

由图 4 可知,当 pH 在 1~4 范围内递增时,随着 pH 的增大,所制铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 质量分数先增加后减小,在 pH 为 3 时达到最大,为 2.99%。由文献[12]可知,pH 由 1 增大到 3 时,硫酸亚铁铵产量上升,因而相应所制得铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数增大。pH 会影响硫酸亚铁在水中的水解及氧化,pH 增大会促进硫酸亚铁的水解,同时促进其被氧化。当 pH > 3 时,促进 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化<sup>[13]</sup>,导致部分 $\text{Fe}^{2+}$ 转化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,而 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 分别会与硫酸铵形成复盐硫酸亚铁铵和硫酸铁铵<sup>[14-15]</sup>,硫酸亚铁铵比硫酸铁铵更易与亚铁氰化钠反应形成白浆。因而 pH > 3 时, $\text{NH}_4^+$ 质量分数下降。

### 2.2.4 制备白浆反应温度的影响

固定其他实验条件不变,控制制备白浆的反应温度分别为 30、45、60、70、90℃,考察反应温度对所制铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响,结果如图 5 所示。



实验条件:亚铁氰化钠、硫酸铵和硫酸亚铁浓度均为 0.2 mol/L,溶液 pH = 3,90℃ 热煮 1 h,沸水浴酸煮 2 h,60℃ 氧化 1 h。

图5 反应温度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

由图 5 可见,铵铁蓝中 $\text{NH}_4^+$ 的质量分数随反应

温度的升高出现先增大后趋缓的变化过程,当温度在 70 ~ 90℃ 范围递增时,  $\text{NH}_4^+$  的质量分数增加很少,此时  $\text{NH}_4^+$  的质量分数为 3.11%。由此可见,反应温度会影响铵铁蓝的质量。本实验中,选择反应温度 70℃ 最宜。该实验结果与文献[11]的结果相类似。

### 2.3 铵铁蓝的性质

在硫酸亚铁、硫酸铵和亚铁氰化钠浓度均为 0.2 mol/L,调节硫酸亚铁与硫酸铵混合溶液的 pH 为 3,白浆制备温度为 70℃,在 90℃ 热煮 1 h,再酸煮 2 h,氧化温度为 60℃ 的条件下,制得的铵铁蓝  $\text{NH}_4^+$  质量分数可达 3.11%,对其进行性能测试,结果如表 1 所示。

表 1 最佳反应条件下所得铵铁蓝的性能

性质	样品	HG/T 3001—1999
颜色	接近	接近商定样品
冲淡后颜色	接近	接近商定样品
相对着色力	接近	接近商定样品
60℃ 挥发物质量分数/%	1.4	≤2—6
水溶物质量分数/%	0.4	≤1
吸油量	37	≤商定值的 110%
水萃取液酸度/mL	15	≤20
易分散程度/ $\mu\text{m}$	14	≤20

由表 1 可见,所制铵铁蓝优于 HG/T3001—1999 行业标准。

### 2.4 铵铁蓝的分析表征

对所制铵铁蓝分别进行电镜 (SEM) 扫描及 XRD 分析,结果如图 6、图 7 所示。

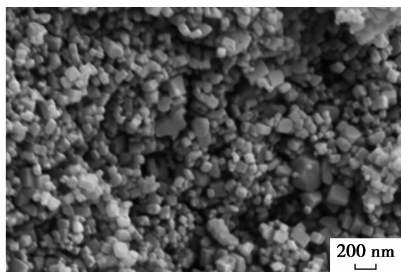


图 6 铵铁蓝 SEM 扫描图

由图 6 可知,由钛白副产物硫酸亚铁和硫酸铵废液制得的铵铁蓝基本为球形颗粒,大小较为均匀,粒径在 50 ~ 100 nm 以内。

由图 7 可知,铵铁蓝为晶体物质,对照标准衍射谱图可知,铵铁蓝具有与  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  类似的晶体结构。

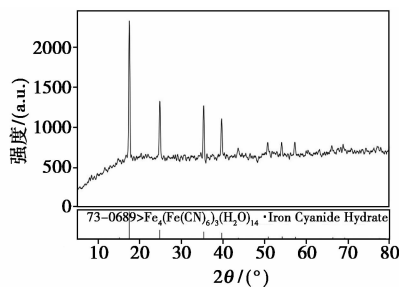


图 7 铵铁蓝 X-射线衍射 (XRD) 图

## 3 结论

硫酸亚铁、硫酸铵、亚铁氰化钠浓度均为 0.2 mol/L,调节硫酸亚铁与硫酸铵混合溶液的 pH 为 3,在 70℃ 下制备白浆,经热煮、酸煮和氧化后,所得铵铁蓝  $\text{NH}_4^+$  的质量分数最高,可达 3.11%。其色泽明亮,大小均匀,粒径在 50 ~ 100 nm 以内,各项指标均优于 HG/T 3001—1999 行业标准。

### 参考文献

- [1] 刘长让,樊耀亭,卢月梅,等. 氧化铁颜料生产工艺的改进[J]. 河南化工,1991,(10):20—22.
- [2] 吉祥. 谈谈我国钛白粉生产的现状及有关问题[J]. 中国涂料,1995,(2):12—15,2.
- [3] 曹人玻. 以钛白副产物绿矾为原料低温制备纳米三氧化二铁的研究[D]. 广东:华南理工大学,2011.
- [4] 李功军. 钛白副产硫酸亚铁制备氧化铁系列颜料的研究[D]. 湖南:湘潭大学,2004.
- [5] 蔡传琦. 氨法铁红晶种转化机理探讨[J]. 涂料工业,2006,36(3):25—28,62.
- [6] 梁绪树,程帅,孙体昌,等. 氨法制备氧化铁红晶种影响因素研究[J]. 金属矿山,2011,(4):77—82,93.
- [7] 周宏明. 钛白副产硫酸亚铁制备氧化铁系颜料工艺的研究[D]. 湖南:湘潭大学,2001.
- [8] Li Mingyu, Wu Haibo, Ma Peipei, et al. Removal of arsenic from micro-polluted water by enhanced coagulation process[J]. Advanced Materials Research,2012,573—574:594—598.
- [9] 李旭. 以硫铁矿烧渣制取铁红过程中的副产品制取硫酸钾的研究[D]. 湖北:武汉理工大学,2004.
- [10] 陈锋. 利用钛白副产物硫酸亚铁与硫酸铵废液资源化制备铵铁蓝[D]. 广东:暨南大学,2014.
- [11] 朱骥良,吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [12] 翟丽萍,孟杰,裴力民,等. 硫酸亚铁铵制备工艺的研究[J]. 精细与专用化学品,2011,(3):16—19.
- [13] 李俊生,马毓臣,张晶,等. 硫酸亚铁铵和硫酸亚铁稳定性的对比研究[J]. 化学教育,2014,(7):69—74.
- [14] 袁爱群,翟金彩,张直,等. 用绿色化学理念改进硫酸亚铁铵制备实验[J]. 化学教学,2004,(5):8—9.
- [15] 彭展英. 绿色化制备硫酸铁铵条件的探讨[J]. 应用化工,2009,38(5):770—772. ■