

种成长阶段作四因素三水平正交试验,结果如附表所示.表中转化率 $\eta=2\times$ 产品铁黄摩尔数/(加入的 FeSO_4 摩尔数+溶解的 Fe 粉摩尔数).

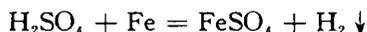
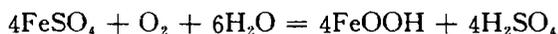
附表 铁黄制备正交试验

实验号	$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n_1/n_2	t	$q/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	产品颜色	$\eta/(\%)$
1	0.1	1:0.1	60	40	土黄	46
2	0.1	1:0.5	70	80	黄	40
3	0.1	1:1	80	120	棕黄	74
4	0.2	1:0.1	70	120	亮黄	49
5	0.2	1:0.5	80	40	黄	38
6	0.2	1:1	60	80	棕黄	49
7	0.3	1:0.1	80	80	亮黄	60
8	0.3	1:0.5	60	120	亮黄	69
9	0.3	1:1	70	40	棕黄	40

1.3 实验结果讨论

1.3.1 晶种制备 晶种制备可分为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶核形成和 FeOOH 晶核形成两个阶段^[3].下面对各主要因素的影响作简要讨论.(1)温度.在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶核形成阶段,为得到细小粒子, FeSO_4 大大过量.这些 FeSO_4 在溶液中以配合物形式存在,温度高时这些配合物易分解,分解后氧化生成非晶体沉淀沉积于已生成的 FeOOH 晶核上,造成晶核大小不一致.同时,高温还会促使 FeSO_4 生成,这些都对后续反应造成不利影响^[3,4].故晶种制备宜在低温下进行.考虑到实际生产中制得的 Fe_3O_4 溶液因温度较高不易冷却,故实际操作宜控制在 $20\sim 30^\circ\text{C}$.(2)pH值.pH值大,易产生 Fe_3O_4 杂晶,所得产品色相加深^[4].实验证明,pH值控制在 $4\sim 5$ 较适宜.(3)空气流量.空气流量小, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化为 FeOOH 的速度慢,氧化不完全.流量大则形成的晶核大小不一.实验证明,空气流量控制在 $80\sim 120\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 为宜.

1.3.2 晶种成长 此阶段发生的反应为

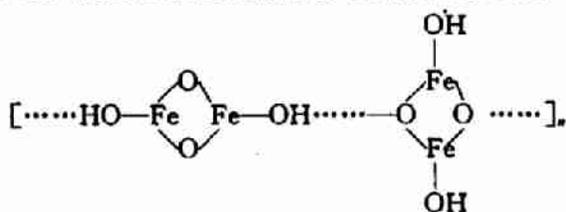


下面对主要因素的影响作简要讨论.(1)温度.对 FeSO_4 进行氧化时,进入溶液中的 Fe^{2+} 向四周扩散,并被氧化成 Fe^{3+} .如果温度高, Fe^{2+} 的扩散速度快,使一部分向结晶中心扩散的 Fe^{2+} 还未被氧化就进入晶格,结果产生黑色的 Fe_3O_4 杂晶.温度低则会产生 $r\text{-FeOOH}$ (纤铁矿),其产品颜色发萎,且反应速度慢、反应周期长.实验证明,温度控制在 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 较适宜.(2)pH值.溶液的pH值大,离子间的相互作用强,离子扩散需要越过的势垒高.因此,扩散速度慢,有利于粒子细化;结晶中心附近的一部分 Fe^{2+} 会被吸附在刚析出的晶体表面上.当反应液pH值低且 Fe^{3+} 较大时,扩散的 Fe^{3+} 可将已吸附的 Fe^{2+} 排挤出来,使之不进入晶格.当pH值大时 Fe^{3+} 扩散速度慢,不能及时置换晶体表面的 Fe^{2+} ,因此产生 Fe_3O_4 杂晶.实验证明,优化的反应液酸度应控制 FeSO_4 与 NaOH 的摩尔比为 $1:(0.15\sim 0.25)$.(3)空气流量.空气流量大,则有利于将 Fe^{2+} 在扩散到结晶中心前全部氧化成 Fe^{3+} ,故空气流量大,产量高,质量也好.但空气流量大,能耗大,一般掌握在颜料粒子不沉淀即可.(4)硫酸亚铁浓度.浓度高,反应速率大,色光进展快,颜色不易控制,且反应终了时过剩的亚铁造成浪费又增加三废处理的负担,而浓度低,反应时间长,产品颜色发萎.适宜的硫酸亚铁浓度为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

2 表面处理

2.1 表面处理的作用

颜料在制备过程中最初形成的粒子称为原级粒子。原级粒子很细,在某些加工阶段,由于分子间作用力,原级粒子会发生聚结现象。研究表明,氧化铁黄 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶体结构中,单位细胞内含有 2 个 Fe 原子,层与层之间以氢键相结合,其结构可推测为⁽⁶⁾

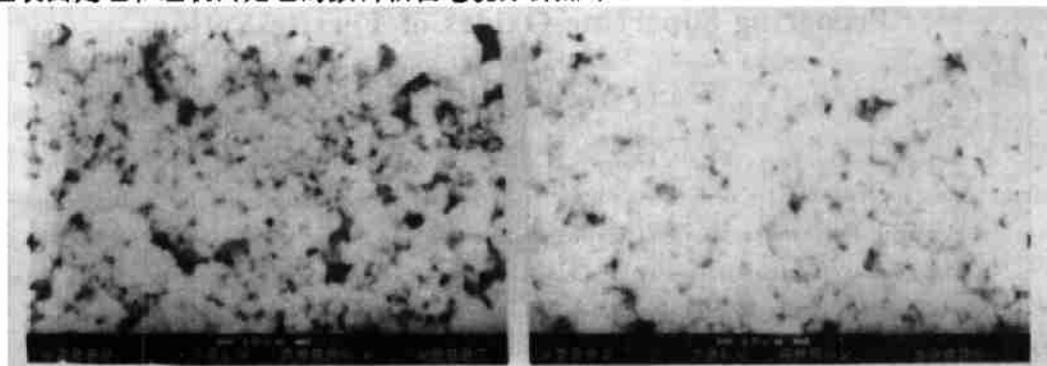


因氢键和分子间引力作用,使产物铁黄产生较强的聚结作用,分散性很差。为防止聚结,可考虑在氧化反应液或干燥粉碎工序中加入适当的表面处理剂,改变颜料颗粒的表面性质。

2.2 实验方法

表面处理一般采用表面活性剂、高分子物质、无机化合物等单独或混合使用可在颜料表面形成一层或多层改性层或包复膜,从而改变颜料的表面性质。

本实验的反应工序中用表面活性剂作表面处理。附图(a),(b)分别为在相同反应条件下未经表面处理和经表面处理的颜料颗粒电镜分析照片。



(a) 未表面处理

(b) 经表面处理

附图 颜料颗粒电镜分析照片

2.3 结果讨论

附图(a)与图(b)比较可明显看出,未处理的颜料颗粒较大且大小不均匀,处理过的则颗粒较小且较均匀。下面对几个问题进行讨论。

2.3.1 表面处理剂用量 表面处理剂除一部分包复颜料粒子外,其余的溶于溶液中。浓度增加到一定程度则会形成胶束,刚好形成胶束时的浓度称为临界胶束浓度。从理论上讲,表面处理剂用量为刚好超过临界胶束浓度所需的用量。当超过这个浓度时,续加的表面活性剂形成胶束,而非均匀溶解于溶液中,对表面处理不起作用。这不但增加成本,且还影响颜料使用时的涂膜或成型性能。

但实际确定临界胶束浓度是困难的。本实验按下述分析确定表面处理剂用量:设颜料颗

粒为直径 $0.1 \mu\text{m}$ 的球形颗粒, 则其比表面积为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 设每个表面处理剂所占的面积为 $600 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (分子直径的数量级为 10^{-9} m), 则包复 1 g 颜料微粒外层所需的表面处理剂分子数约为 2.5×10^{18} 个, 相当于 $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol}$. 此为理论量, 实际用量可略大于理论用量.

3 结论

(1) 合成氧化铁黄分为晶种制备和晶核成长两阶段. 影响产品质量的主要为温度、反应液 pH 值和空气流量. 适宜的工艺条件为: (a) 晶种制备阶段. 温度为 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 为 $4 \sim 5$, 空气流量为 $80 \sim 120 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; (b) 晶核成长阶段. 温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 硫酸亚铁与氢氧化钠摩尔比为 $1 : (0.15 \sim 0.25)$, 空气流量大于 $120 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

(2) 在反应或干燥粉碎阶段添加一定量的表面处理剂能使颜料颗粒微细化和均匀化. 在反应阶段进行表面处理时, 较高的温度、良好的搅伴和弱酸性介质有利提高表面处理效果.

参 考 文 献

- 1 杨宗志. 国外氧化铁颜料的生产和市场情况. 化工时刊, 1994, (2): 8~13
- 2 丁宝桐. 无机盐产品出口贸易前景广阔. 无机盐工业, 1995, (1): 40~43
- 3 朱骥年, 吴申年. 颜料工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1994. 172~174
- 4 钟长庚, 王桂清, 丁苏林. 透明氧化铁颜料的研制. 涂料工业, 1990, (2): 9~12
- 5 罗文中, 毛铭华. 铁黄制备过程的物理化学研究. 化工冶金, 1990, (1): 28~32

Preparing Superfine Oxides of Ferrite Yellow

Wang Weide Liu Yican

(Dept. of Appl. Chem. & Huaqiao Univ., Quanzhou, 362011)

Abstract The superfine oxides of ferrite yeollow are prepared by synthetic technology. Under optimized technological condition, surfactants are added on pigment particles during reaction stage for surface treatment. Superfine oxides of ferrite yellow with homogeneous particles and excellent performance are obtained. The particle diameter is shown by electron microscopic analysis to be $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$.

Keywords finite yellow, preparation, surface treatment