



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102838170 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201210337322. 6

(22) 申请日 2012. 09. 13

(71) 申请人 浙江正奇化工有限公司

地址 312366 浙江省绍兴市上虞市沥海镇友
谊闸

(72) 发明人 梁峰 陈翔龙 陈莹

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C01G 49/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用废水制备透明氧化铁黄的方法,包括:(1) 晶种制备:在搅拌条件下,向透明氧化铁废水中加入晶型控制剂,缓慢加入碱性溶液调节 pH 值为 2~5,有晶种析出,得到晶种析出的反应液;(2) 晶种生长:在搅拌条件下,向步骤(1)所得到的反应液中通入空气,同时向其中缓慢加入碱性溶液,调节体系 pH 值为 2~7 进行氧化反应,反应结束之后,分离干燥,得到所述的透明氧化铁黄。本发明使用了透明氧化铁时产生的废水作为原料制备透明氧化铁黄颜料,提高了资源的利用率,降低了环境污染,同时制备得到的氧化铁黄颜料分散性好,透明度高,可被应用于木器涂装,汽车修补漆,塑料,透明装饰材料,烟包及食品包装等行业。

1. 一种利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,包括:

(1) 晶种制备:在搅拌条件下,向透明氧化铁废水中加入晶型控制剂,缓慢加入碱性溶液调节 pH 值为 2 ~ 5,有晶种析出,得到晶种析出的反应液;

(2) 晶种生长:在搅拌条件下,向步骤 (1) 所得到的反应液中通入空气,同时向其中缓慢加入碱性溶液,调节体系 pH 值为 2 ~ 7 进行氧化反应,反应结束之后,分离干燥,得到所述的透明氧化铁黄;

所述的透明氧化铁废水中亚铁离子的浓度为 0.05 ~ 0.5mol/L;

所述的晶型控制剂为多聚磷酸盐,用量为亚铁离子重量的 0.2 ~ 2%。

2. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,所述的亚铁离子的浓度为 0.05 ~ 0.1mol/L 时,所述的多聚磷酸盐的用量为铁离子重量的 1 ~ 2%。

3. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,步骤 (1) 中晶种析出的温度为 25 ~ 45℃。

4. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,步骤 (2) 中的反应温度为 25 ~ 45℃。

5. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,步骤 (1) 中 pH 值为 2 ~ 4。

6. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,步骤 (2) 中 pH 值为 2-6。

7. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,步骤 (2) 中的搅拌速率为 100 ~ 150r/min。

8. 根据权利要求 7 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,所述的搅拌速率为 110 ~ 130r/min。

9. 根据权利要求 1 所述的利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,其特征在于,当透明氧化铁废水的体积为 1L 时,步骤 (2) 中空气通入的速率为 3 ~ 6m³/min,通入时间为 1 ~ 2 小时。

一种利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法

技术领域

[0001] 本发明属于氧化铁颜料领域,尤其涉及一种氧化铁黄的制备方法。

背景技术

[0002] 透明氧化铁黄是一种被广泛应用的无机颜料,典型特征是其粒径极其细小(一般小于 70nm),光线照射时在颜料表面时发生衍射现象产生透明效果。透明氧化铁颜料不仅具有普通氧化铁颜料的基本性能,而且颜料具有无毒,高透明,色泽鲜艳,能强烈吸收紫外线等特点。被广泛应用于涂料,油墨,塑料制品,高透明装饰材料,烟包及食品包装,反光材料及汽车照面漆等领域。目前的合成方法主要有空气氧化法,氯酸钠氧化法,羰基铁法等。

[0003] 随着人们对生活质量要求的提高,透明氧化铁作为中高档无机颜料被广泛用于各个领域,国内外市场逐年递增,尤其是国内涂料市场,在近 5 年间,用量成倍递增。这与目前涂料行业的某些装饰性能和要求有关:装饰性能方面,高透明装饰材料,卷钢卷铝涂料,仿古木器涂料,户外木器涂料等行业的兴起需要一批高透明的颜料与之匹配;涂装要求方面,国家对环保的日益重视,一些有污染有毒的着色剂被强制禁用,这对于环保无毒的透明氧化铁来说,无疑开辟了新的市场。

[0004] 公开号为 CN 1245458C 的中国专利公开了一种使用精制的硫酸亚铁制备纳米氧化铁黄的方法,该方法制备得到的氧化铁黄径向长度为 100 ~ 120nm,但是该方法需要先对硫酸亚铁进行精制。

[0005] 公开号为 CN 101913656A 的中国专利公开了一种使用钛白副产物硫酸亚铁制备氧化铁黄的方法,在氧化铁黄的晶种和尿素的存在下,控制反应温度 60 ~ 90℃, pH 值 2.5 ~ 4,制得了氧化铁黄,但是该方法需要先对硫酸亚铁进行精制。

[0006] 透明氧化铁由于其工艺的特殊性,反应得率一般在 55-60%之间,也就意味着有大量的铁离子存在于废水之中,尤其是原液废水(简称废水),铁离子浓度一般为 0.1mol/L 左右。利用废水来生产氧化铁黄可以提高资源的利用率,而且可以减少环境的污染,但是由于废水中氧化铁含量低以及存在硫酸钠盐的干扰,直接利用废水制备氧化铁黄还比较困难。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,该方法充分利用了含硫酸亚铁的透明氧化铁废水资源,制备得到了高透明、易分散的透明氧化铁黄颜料。

[0008] 一种利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的方法,包括:

[0009] (1) 晶种制备:在搅拌条件下,向透明氧化铁废水中加入晶型控制剂,缓慢加入碱性溶液调节 pH 值为 2 ~ 5,有晶种析出,得到晶种析出的反应液;

[0010] (2) 晶种生长:在搅拌条件下,向步骤 (1) 所得到的反应液中通入空气,同时向其中缓慢加入碱性溶液,调节体系 pH 值为 2 ~ 7 进行氧化反应,反应结束之后,分离干燥,得到所述的氧化铁黄;

[0011] 所述的透明氧化铁废水为生产透明氧化铁时产生的废水,经检测含有铁离子浓度

为 0.05 ~ 0.5mol/L ;

[0012] 所述的晶型控制剂为多聚磷酸盐,用量为亚铁离子重量的 0.2 ~ 2%。

[0013] 本发明中,步骤(1)和步骤(2)中搅拌速率可以相同也可以不同。

[0014] 步骤(1)和(2)的反应温度为 20-60℃ ;

[0015] 步骤(1)控制晶种制备时间为 0.5-1 小时 ;

[0016] 步骤(2)中反应时间为 0.5 ~ 3 小时。

[0017] 上述制备方法中,主要反应原理如下 :

[0018] $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

[0019] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

[0020] $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

[0021] $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$

[0022] 本发明中,所用的多聚磷酸盐分子量范围为 2000-10000,具体可以是多聚磷酸钠,多聚磷酸钾的一种或两种,此时,所述的多聚磷酸盐不但有较强的空间位阻作用,还因为磷元素和铁元素有较强的电荷效应,能使晶型控制剂更牢固的结合在颜料粒子表面,使得颜料粒子不易团聚,最终得到粒径较小且分布较窄的颜料粒子。多聚磷酸盐分子量太小,空间位阻较小,不利于颜料粒子的分散,多聚磷酸盐分子量大,不易制备且水溶性差,所述的多聚磷酸盐的分子量进一步优选为 4000 ~ 7000。

[0023] 所述的多聚磷酸盐用量过小的时候,起不到分散颜料粒子的作用,使用量过大,效果无明显变化。当废水中铁离子的浓度为 0.05 ~ 0.1mol/L 时,多聚磷酸盐的用量优选为铁离子重量的 1 ~ 2%,最优选为 1.5 ~ 2%。此时制备得到的晶种质量最好。

[0024] 步骤(1)中的反应温度低,反应速率低,生成的晶种细小,但容易形成杂晶,温度高,反应速率快,晶种粒径粗大,温度过高或过低都不利于下一步氧化铁黄的制备,步骤(1)中的晶种析出的温度优选为 25-45℃,最优选为 35℃。

[0025] 步骤(1)中 pH 值太低,反应速率慢,制得的晶种粒径细小,pH 值太高,容易发生副反应产生铁黑,步骤(1)中的 pH 值优选为 2 ~ 4。

[0026] 当步骤(1)中的 pH 值优选为 4 ~ 4.5 的时候,对该步骤的反应温度进行优选,制得的晶种的质量好,有利于下一步氧化铁黄的制备。

[0027] 步骤(2)中的反应温度低,反应速率低,产物得率低,温度高,反应速率快,粒子粒径粗大,透明度差,步骤(2)中的反应温度优选为 25-45℃,最优选为 30℃,此时颜料晶体粒径细小且一致。

[0028] 步骤(2)中 pH 值降低时,反应速率低,产物得率低。pH 值升高时,产物粒径大,透明度不好,也可能产生副产物铁黑,步骤(2)中的 pH 值优选为 2-6,此时整个反应在弱酸性环境下进行,氧化铁颜料晶体结构一致。

[0029] 当步骤(2)中的 pH 值优选为 2-6 的时候,对该步骤的反应温度进行优选,制得的氧化铁黄的效果更好。

[0030] 步骤(2)中,搅拌的时候通入空气,搅拌速率增大时,得到的铁黄质量更好,但是搅拌速率增大到一定的程度,再增加搅拌速率对反应的影响较小,能耗则会大大增加,搅拌速率优选为 100 ~ 150r/min,更优选为 110 ~ 130r/min,最优选为 120r/min ;

[0031] 步骤(2)的空气通入量增大有利于氧化反应的进行,但是太大会增加能耗,以 1L

氧化铁废水作为反应液,本发明中空气的通入速率优选为 $3 \sim 6\text{m}^3/\text{min}$,通气时间优选为 $1 \sim 2$ 小时,更优选为 1 小时。

[0032] 同现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0033] (1) 该原料取之简便,能使资源得以重复利用,又从源头解决可能存在的环境污染问题。

[0034] (2) 所制备的易分散透明氧化铁粒径在 70nm 以下,分散性明显好于市场上的透明氧化铁颜料,可被广泛应用于木器涂装,汽车修补漆,塑料,透明装饰材料,烟包及食品包装等行业,本发明的产品无毒无味,已通过 SGS 报告。

附图说明

[0035] 图 1 为本发明利用透明氧化铁废水制备透明氧化铁黄的工艺流程图。

具体实施方式

[0036] 实施例 1

[0037] 1、晶种制备:

[0038] (1) 投料:将制备透明氧化铁产生的废水原液 1L 加入到反应釜中,开启搅拌,检测该原液的亚铁离子浓度,亚铁离子浓度为 0.11mol/L 。按亚铁离子质量的 2% 添加多聚磷酸钠(分子量为 $4000\sim 5000$),升温至 35°C 。

[0039] (2) 加碱:搅拌的同时慢慢加入 30% 氢氧化钠溶液,调节 pH 值至 4。

[0040] 2、晶种生长:

[0041] 以 $5\text{m}^3/\text{min}$ 的速率向反应釜中通入空气,氧化,使得氢氧化亚铁沉淀转化为氢氧化铁沉淀,然后再转化成碱式氧化铁沉淀(即透明氧化铁沉淀)。 30°C 保温反应,使得颜料晶体粒径细小且一致。慢慢加碱,控制 pH 稳定在 $4\sim 4.5$ 之间,使得整个反应在弱酸性环境下进行,保证颜料晶体结构一致。持续氧化一个小时,反应结束过滤,漂洗,干燥,粉碎,得到透明的氧化铁黄,产率 71% 。

[0042] 实施例 2

[0043] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:加碱时,控制温度在 25°C 。

[0044] 实施例 3

[0045] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:加碱时,控制温度在 45°C 。

[0046] 实施例 4

[0047] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:加碱时,控制温度在 55°C 。

[0048] 实施例 5

[0049] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:保温反应时控制 pH 在 3.5 。

[0050] 实施例 6

[0051] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相

同,区别在于:保温反应时控制 pH 在 5.5。

[0052] 实施例 7

[0053] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:保温反应时控制 pH 在 6.5。

[0054] 实施例 8

[0055] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:所选的多聚磷酸钠分子量为 2000-3000。

[0056] 实施例 9

[0057] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:所选的多聚磷酸钠分子量为 3000-4000。

[0058] 实施例 10

[0059] 利用透明氧化铁废水制备易分散透明氧化铁黄的制备方法,其步骤与实施例 1 相同,区别在于:所选的多聚磷酸钠分子量为 5000-6000。

[0060] 表 1 实施例 1、2、3 和 4 的产品指标分析数据

[0061]

编号	加碱温度	颜色	透明度 (与实施例 1 比)	分散性 (海格曼细度)	着色力
实施例 1	35℃	绿相黄	0	6.5	100%
实施例 2	25℃	绿相黄	1T	5.5	92.62%
实施例 3	45℃	红相黄	2OP	5.8	95.64%
实施例 4	55℃	红相黄	3OP	5.6	97.61%

[0062] 表 2 实施例 1、5、6 和 7 的产品指标分析数据

[0063]

编号	保温 pH 值	颜色	透明度 (与实施例 1 比)	分散性 (海格曼细度)	着色力
实施例 1	4.5	绿相黄	0	6.5	100%
实施例 5	3.5	绿相黄	1T	6.0	98.63
实施例 6	5.5	黄褐色	2OP	6.8	101.06%
实施例 7	6.5	黄褐色	4OP	6.8	102.32%

[0064] 表 3 实施例 1、8、9 和 10 的产品指标分析数据

[0065]

编号	多聚磷酸钠分子量	颜色	透明度 (与实施例 1 比)	分散性 (海格曼细度)	着色力
实施例 1	4000-5000	绿相黄	0	6.5	100%
实施例 8	2000-3000	黄褐色	1OP	6.0	97.35%
实施例 9	3000-4000	绿相黄	1OP	6.0	98.12%
实施例 10	5000-6000	绿相黄	0	6.7	100.24%

[0066] 级别术语光泽度、透明度、粘度、色光、色力检验结论等

[0067] 0-- 近似 1-- 细微 2-- 微小 3--- 中等 4--- 明显 5--- 较大
6-- 很大

[0068] 色彩术语

[0069] R--- 红 G--- 绿 Y--- 黄 B--- 蓝 L--- 亮 D--- 暗 P--- 艳
E--- 好 W--- 差 T- 透明 OP--- 不透明

[0070] 从表 1 和表 2 可以看出加碱时,温度过高和过低制备得到的氧化铁黄分散性和着色力都下降,保温反应时随着 pH 值的升高,着色力增加,但透明度大大降低。

[0071] 产品指标检测方法:

[0072] 将本发明得到的颜料制备成色浆后进行产品指标检测,所述的色浆的重量百分比组成如下:

[0073] 双酚 A 型乙烯基酯树脂 V-411 : 40%

[0074] 石油溶剂 : 8%

[0075] 分散剂 : 12%

[0076] 颜料 : 40%

[0077] 1、分散性的检测:将标准样和待检测样按以上配方混合后,在混合机中分散 1 小时,取样用海格曼细度计检测标样和待测样色浆细度,得出颜料分散性。

[0078] 2、透明度和着色力的检测:以上混合物在 skankex450 旋转式和振动式混合机中进行分散,将颜料分散至小于 5um,制成色浆。然后

[0079] (1) 在清漆中加入 50%色浆,制成 30um 色卡,与标样进行对比,目测得色相,上电脑测色仪测定颜料透明度。

[0080] (2) 在白色醇酸漆中加入 2.5%色浆制成 120um 色卡,与标样进行对比,上电脑测色仪测定颜料着色力。

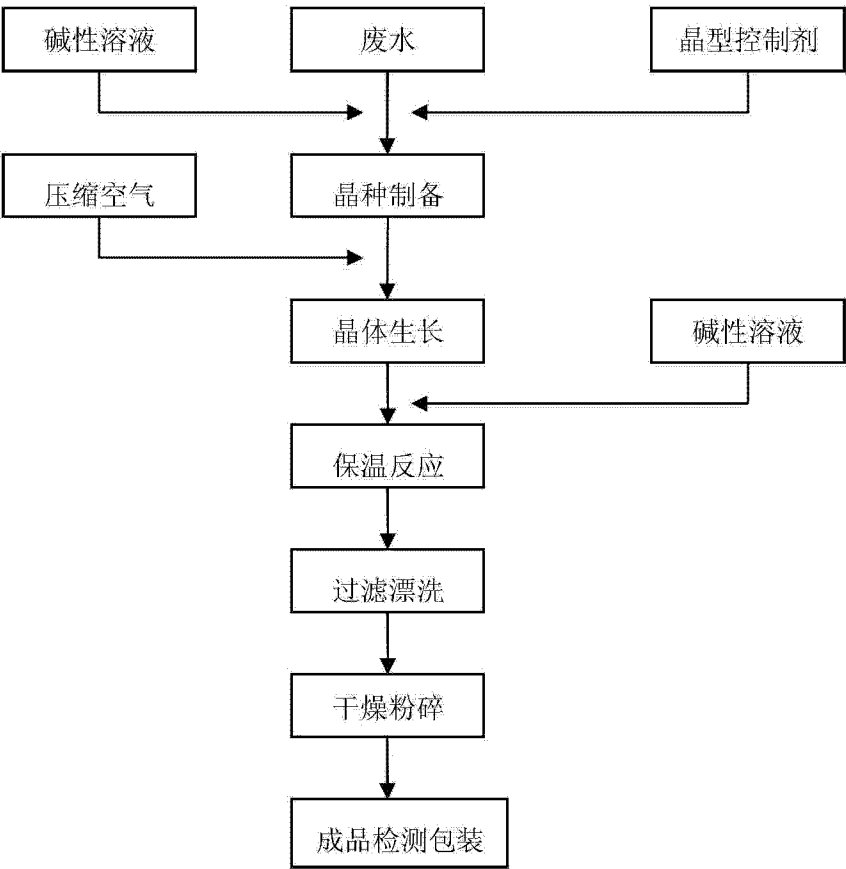


图 1