

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2023.07.009

用钛白副产硫酸亚铁合成磷酸铁前驱体

袁文龙, 王碧侠, 赵 瑛, 马红周, 党晓娥

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055)

摘 要: 钛白副产硫酸亚铁的提纯及再利用对于提高该含铁产品的附加值以及资源的综合利用都具有重要意义。对钛白副产硫酸亚铁中锰的脱除及铁的再利用进行研究。理论分析了双氧水氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 及高锰酸钾氧化 Mn^{2+} 为 MnO_2 的可行性, 通过试验考察了氧化剂用量、体系 pH 值、反应时间对锰脱除的影响。结果表明: 在 KMnO_4 用量为理论值的 1.0 倍、 $\text{pH}=1.20$ 、氧化时间 30 min 的条件下, 锰的脱除率可达到 99.9%, 净化后溶液中锰含量降低至 0.28 mg/L。以净化所得硫酸铁溶液作铁源, 用液相沉淀法合成磷酸铁, 可获得纳米级高纯度的无定型态二水磷酸铁前驱体, 且该前驱体经煅烧可转变为 α -石英型正磷酸铁。

关键词: 硫酸亚铁; 钛白; 净化; 氧化除锰; 磷酸铁

中图分类号: TF09

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2023)07-0061-08

Synthesis of Iron Phosphate Precursor from By-product Ferrous Sulfate of Titanium Dioxide

YUAN Wenlong, WANG Bixia, ZHAO Ying, MA Hongzhou, DANG Xiaoe

(College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The purification and reuse of titanium dioxide by-product ferrous sulfate are of great significance for improving the added value of the iron-containing products and the comprehensive utilization of resources. The removal of manganese and the reuse of iron in titanium dioxide by-product ferrous sulfate were studied. The feasibility of oxidizing Fe^{2+} to Fe^{3+} by hydrogen peroxide and oxidizing Mn^{2+} to MnO_2 by potassium permanganate was theoretically analyzed. The effects of oxidant dosage, pH value of the solution and reaction time on the removal rate of manganese were investigated. The experimental results show that the manganese removal rate could reach 99.9% under the conditions of KMnO_4 dosage 1.0 times of the theoretical value, pH value of 1.20 and oxide reaction time for 30 min. The manganese content in the purified ferric sulfate solution was reduced to 0.28 mg/L after manganese removal treatment. The purified solution was used as the iron source to synthesize iron phosphate by liquid-phase precipitation method, and the nanoscale high-purity amorphous iron phosphate dihydrate precursor was obtained, which can be transformed into α -quartz-type iron phosphate after calcination.

Key words: ferrous sulfate; titanium dioxide; purification; removal of manganese by oxidation; iron phosphate

工业上用硫酸法生产钛白粉的过程中, 每 t 产品会副产 3.5~4 t 的七水硫酸亚铁^[1]。因副产品

硫酸亚铁含有钛、锰、镁、铝等多种杂质而不能直接用于化工生产, 常作饲料添加剂^[2]、水处理剂^[3]等低

收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究项目(2021JM-374)

Fund: Supported by the Shaanxi Province Natural Science Foundation Research Project(2021JM-374)

作者简介: 袁文龙(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事冶金资源综合利用研究。

通信作者: 王碧侠(1976—), 女, 博士, 教授, 主要从事有色冶金新工艺与技术研究。

引用格式: 袁文龙, 王碧侠, 赵瑛, 等. 用钛白副产硫酸亚铁合成磷酸铁前驱体[J]. 有色金属工程, 2023, 13(7): 61-68.

YUAN Wenlong, WANG Bixia, ZHAO Ying, et al. Synthesis of Iron Phosphate Precursor from By-product Ferrous Sulfate of Titanium Dioxide[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(7): 61-68.

价处理,但仍有大部分尚未得到有效利用而堆积起来,这不仅增加了场地费用,更存在重金属离子流入地表的风险,对环境构成潜在威胁。磷酸铁作为动力电池磷酸铁锂最常用的前驱体材料,其合成原料通常为高纯的二价或三价铁盐^[4-6],价格相对昂贵。如果能对钛白副产硫酸亚铁进行净化提纯,将其用作制备磷酸铁的铁源,这对于降低磷酸铁锂生产成本,提高硫酸亚铁产品的附加值以及资源的综合利用都将具有重要意义。

目前,钛白副产硫酸亚铁的除杂方法主要有重结晶法、胶体吸附法、化学沉淀法等。重结晶法是利用硫酸亚铁与杂质溶解度随温度变化的差异,通过多次结晶实现杂质与硫酸亚铁晶体的分离^[7]。张克宇、宋敬敬等发现,采用重结晶法提纯副产硫酸亚铁,可有效提高副产硫酸亚铁的纯度,但仍存在收率低、能耗高的缺点^[8-9]。胶体吸附法是利用 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 胶体对 Ti^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等高价离子的吸附作用,使杂质附着在其表面而除去^[10],该法除杂率可超过96%,但胶体制备困难且条件不可控,难以实现工业化应用^[11]。化学沉淀法是通过加入一种或多种除杂剂选择性的沉淀溶液中的杂质元素^[12]。如孟素芬^[13]以硫化钠作除杂剂沉淀副产硫酸亚铁中的锰和镁,并用净化后的硫酸亚铁合成了电池级磷酸铁;郭举^[14]采用Fe粉-氟化氢铵复合沉淀剂,仅一步便同时去除了钛、镁、锰杂质。该法操作简单,易于实现工业化,但对于微量杂质除杂剂用量常达到原料的1%~3%^[15],并且沉淀过程容易造成Fe的损失。

表1 钛白副产硫酸亚铁的主要成分

Table 1 Main chemical compositions of titanium dioxide by-product ferrous sulfate							/%
Compositions	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe	Fe(Ⅲ)	Ti	Mg	Mn	Al
Contents	≥90	17.52	1.37	0.39	0.48	0.12	0.009 5

试验所用试剂:铁粉、硫酸、氨水、氟化铵、过氧化氢、高锰酸钾、磷酸二氢铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等均为分析纯,水为自制蒸馏水。

试验设备:HH-4型数显恒温水浴锅, JJ-1型精密增力电动搅拌器, SHZ-D型循环水真空泵, pH S-2F型pH计, KSL-1700X型马弗炉, 101-2AB型恒温干燥箱 ME204型精密电子天平、温度计、移液枪等。

1.2 试验方法

采用分步除杂工艺处理钛白副产硫酸亚铁,具体工艺流程见图2。

本文重点研究钛白副产硫酸亚铁中锰离子的去除原理和方法,并用净化后溶液合成磷酸铁前驱体。先采用双氧水氧化 Fe^{2+} ,然后以 KMnO_4 作为氧化剂,去除锰离子,通过热力学分析了 Mn^{2+} 被氧化脱除的可行性,通过试验验证了 KMnO_4 作为氧化剂的除锰效果,最后用除锰后溶液作铁源,合成了磷酸铁前驱体,并采用XRD、SEM、FTIR等手段对前驱体的物相、微观形貌及官能团特性进行表征。

1 试验

1.1 试验原料

工业钛白副产硫酸亚铁原料所含主要物相为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,含有 MgSO_4 、 TiOSO_4 、 MnSO_4 等多种杂质,主要杂质元素为钛、镁、锰,其XRD图谱如图1所示,主要成分见表1。

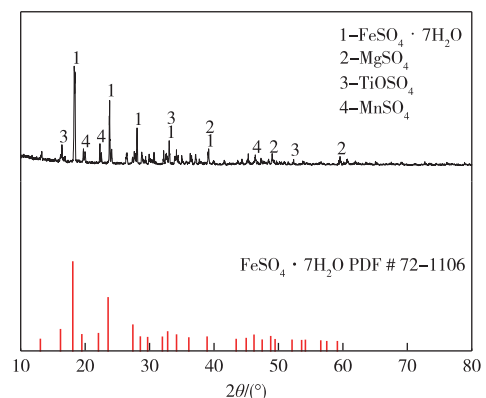


图1 钛白副产硫酸亚铁的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of titanium dioxide by-product ferrous sulfate

将原料溶于水配制成浓度为400 g/L初始料液,向其中添加少量铁粉,通过铁粉与 H^+ 的反应间接调控pH值水解除钛,除钛后液采用氟化铵作沉淀剂去除镁离子。除杂后溶液中的离子含量见表2。

1) 氧化除锰

向除钛镁后溶液中加入适量的双氧水,将 Fe^{2+} 完全氧化,得到硫酸铁溶液(锰含量300 mg/L)。向含锰的硫酸铁溶液中滴入一定量的高锰酸钾,采用氨水和稀硫酸调节溶液pH值,在固定搅拌速率下反应一段时间后滤去沉淀物,并测定滤液锰含量,将沉淀渣多次洗涤、烘干进行物相分析。

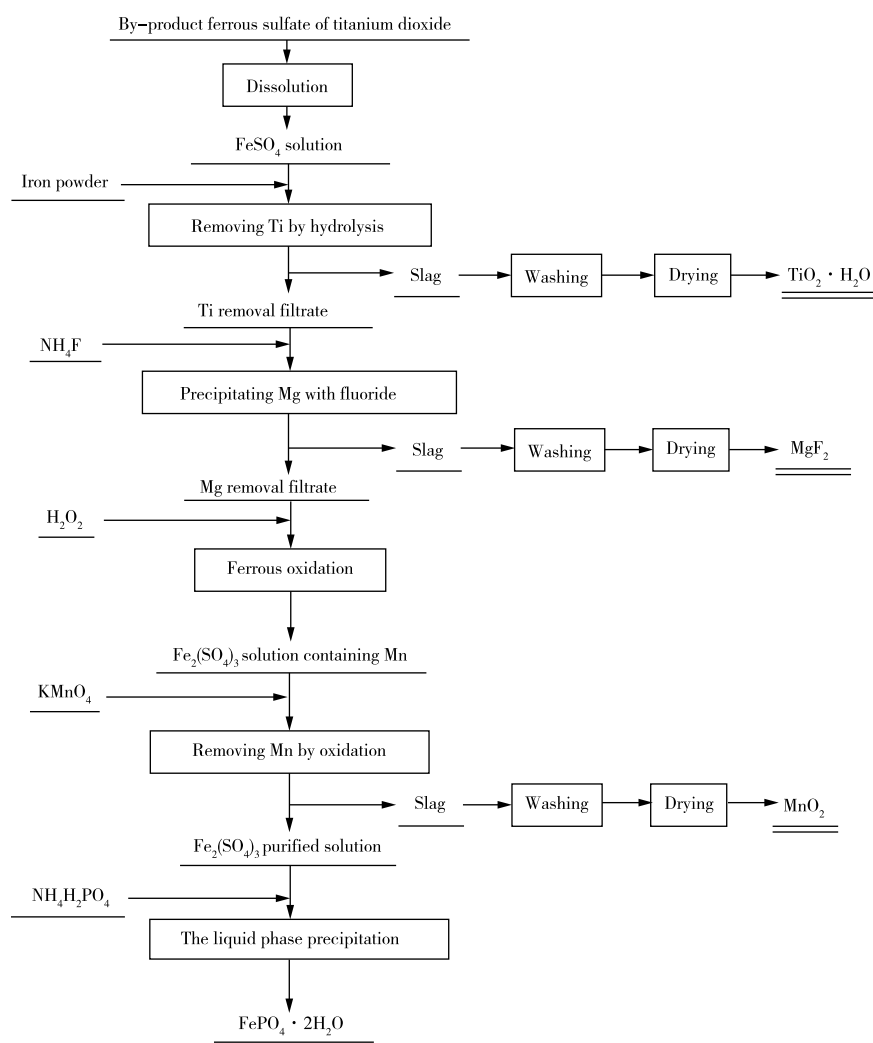


图 2 钛白副产硫酸亚铁分步除杂工艺流程

Fig. 2 Stepwise impurity removal process flow of titanium dioxide by-product ferrous sulfate

表 2 除钛镁后溶液的主要成分

Table 2 Main elements contents in Ti, Mg removal filtrate					/(mg · L ⁻¹)
Elements	Fe	Mg	Ti	Mn	
Contents	695.53	5.16	0.35	300	

2) 净化液制备磷酸铁

取适量硫酸铁的净化液转移至三颈烧瓶,加入铁源用量 1.5% 的表面活性剂 CTAB 并搅拌 30 min。按照铁磷投料比 1.375 将磷酸二氢铵溶液缓慢滴加至烧瓶内(加料时间 20 min),稀硫酸调节 pH 值为 1.60 后于 80 °C 下在水浴锅中搅拌反应 2 h。反应结束后对沉淀物进行多次洗涤、烘干,将沉淀物在马弗炉中进行煅烧。

3) 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110 型)测定溶液中的杂质金属含量,采用 X 射线衍射仪(XRD, D8ADVANCE A25 型)分析

产物的物相组成,采用红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20 型)测定二水磷酸铁产品的官能团,采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT700HR 型)表征合成磷酸铁的组织形貌,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Panalytical Axios 型)测定除锰渣中的主要金属含量。二水磷酸铁产品中的 Fe、P 及其他元素含量的测定按有色金属行业标准 YS/T 1028.1—2015 执行。

2 结果与讨论

2.1 除锰原理及热力学分析

料液中的锰以 Mn^{2+} 形式存在,根据料液中各

离子的含量绘制常温 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系的叠加 ϵ -pH 图,如图 3 所示。其中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 MnO_4^- 和 H_2O_2 的浓度分别为 (mol/L): 1.25、1.25、0.005 5、0.003 6 和 1.0。

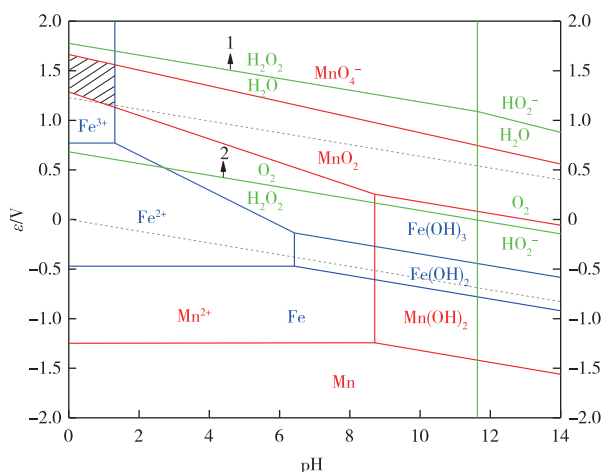


图 3 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 及 H_2O_2 的 ϵ -pH 叠加图

Fig. 3 ϵ -pH superposition diagram of $\text{Mn-H}_2\text{O}$, $\text{Fe-H}_2\text{O}$ and H_2O_2

由图 3 可知, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电极电位 (0.770 V) 低于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电位 (1.285 V), 说明 Fe^{2+} 的还原性强于 Mn^{2+} , 当溶液中有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 共存时, Fe^{2+} 优先被氧化, 所以氧化除锰前须将 Fe^{2+} 完全氧化。

从图 3 还可以看出, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电位均处于 H_2O_2 的氧化线 (线 1) 和还原线 (线 2) 之间, 说明在此区域内, H_2O_2 是作氧化剂还是作还原剂主要取决于他作为氧化剂或者还原剂时反应电动势的大小, 电动势大, 反应趋势强^[16]。

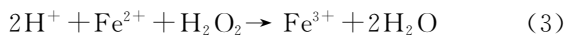
H_2O_2 作氧化剂时:

$$\begin{aligned} EMF_1 &= E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \\ &= 1.776 - 0.770 = 1.006 \text{ V} \end{aligned} \quad (1)$$

H_2O_2 作还原剂时:

$$\begin{aligned} EMF_2 &= E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= 0.770 - 0.682 = 0.088 \text{ V} \end{aligned} \quad (2)$$

$EMF_1 > EMF_2$, 所以 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 的反应优先发生:



因此, 选择 H_2O_2 作 Fe^{2+} 氧化剂, 将硫酸亚铁原料液氧化为硫酸铁溶液。

虽然 H_2O_2 在酸性体系中的氧化性很强, 其电极电位 1.776 V 甚至超过了 MnO_4^- (1.51 V), 但同样的 H_2O_2 作还原剂的电极电位 0.682 V 远低于 1.51 V, 所以 H_2O_2 可以被 MnO_4^- 氧化为 O_2 , 这与

H_2O_2 氧化性强于 MnO_4^- 并不矛盾。同理, 当 H_2O_2 遇到 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对时, H_2O_2 作氧化剂时:

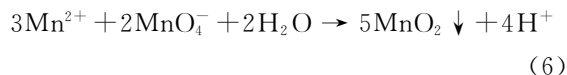
$$\begin{aligned} EMF_3 &= E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) \\ &= 1.776 - 1.285 = 0.491 \text{ V} \end{aligned} \quad (4)$$

H_2O_2 作还原剂时:

$$\begin{aligned} EMF_4 &= E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= 1.285 - 0.682 = 0.603 \text{ V} \end{aligned} \quad (5)$$

$EMF_3 < EMF_4$, 所以在此体系中, H_2O_2 不能将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 。后续选择高锰酸钾作为硫酸铁溶液中除锰的氧化剂。

在图 3 阴影区域内, MnO_4^- 的最低氧化还原电位总是高于 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 的最高氧化电位, 所以硫酸铁溶液体系中采用高锰酸钾作氧化剂除锰是可行的, 当控制电位在 1.0 ~ 1.63 V 时, 可保证 MnO_4^- 的还原产物为 MnO_2 , 涉及的化学反应为:



2.2 KMnO_4 用量对除锰率及除锰后溶液锰含量的影响

常温下, 控制溶液 pH 值为 1.20, 氧化时间为 30 min, KMnO_4 用量对除锰效果的影响结果如图 4 所示。

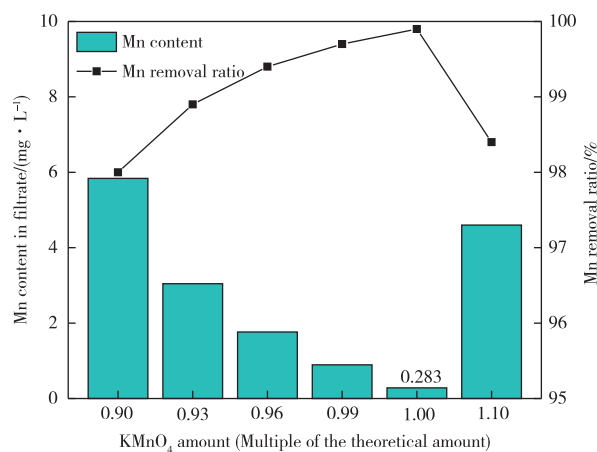


图 4 KMnO_4 用量对除锰率及滤液锰含量的影响

Fig. 4 Effects of KMnO_4 dosage on Mn removal rate and Mn content in filtrate

由图 4 可知, 随着高锰酸钾用量的增加, 除锰率先升高后降低, 对应除锰后溶液中的锰含量先降低后升高。这是因为, MnO_4^- 在酸性溶液中的氧化性强, 增加高锰酸钾用量, 溶液中高浓度的 MnO_4^- 会很快将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 并以沉淀形式析出, 加速式 (6) 的反应向右进行, 从而提升除锰效果, 但高锰酸钾用量超过理论值之后, 过量未反应的 MnO_4^-

被引入溶液,溶液中的锰含量又增多,除锰效果降低,因此需要严格控制 KMnO_4 用量不超过理论值。从图4可知,高锰酸钾用量为理论用量时的除锰效果最好,可将净化液中的 Mn^{2+} 含量降低到 0.283 mg/L,锰去除率高达 99.9%。

2.3 pH 值对除锰率及除锰后液锰含量的影响

常温下,严格控制 KMnO_4 为理论量的 1.0 倍、反应时间 30 min,体系 pH 值对除锰效果的影响结果如图5所示。

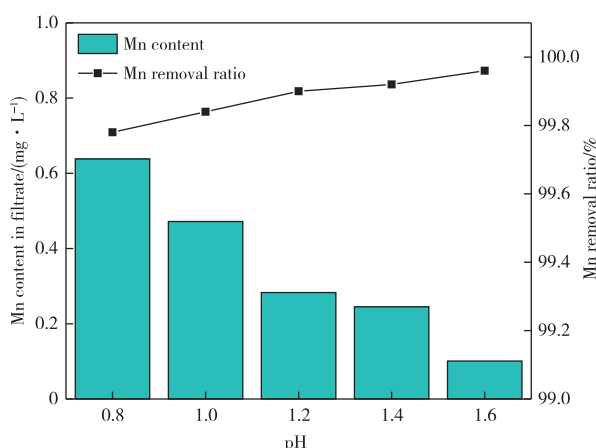


图5 pH 值对除锰率及滤液锰含量的影响

Fig. 5 Effects of pH value on Mn removal rate and Mn content in filtrate

由图5可知,随着溶液 pH 值的升高,净化液中锰含量逐渐降低,当溶液 pH 值由 0.8 增大到 1.2,净化液中的锰由 0.65 mg/L 降至 0.28 mg/L,除锰率由 99.7% 提高至 99.9%。由图3可知, MnO_4^- 的氧化电位和 Mn^{2+} 被氧化为 MnO_2 的电极电位均随着体系 pH 值的升高而降低,但后者下降趋势更大,表明在较高的 pH 值条件下,虽然 MnO_4^- 的氧化性略有降低,但 Mn^{2+} 被氧化为 MnO_2 变得更容易,所以提高体系 pH 值,除锰率上升。但试验过程中发现,当 pH 值大于 1.4 时, Fe^{3+} 易发生水解,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,不仅影响除锰渣 MnO_2 的纯度,而且会造成 Fe 的损失。因此,选择 pH=1.20 作为较优的除锰 pH 值条件。

2.4 氧化时间对除锰率及除锰后溶液锰含量的影响

常温下,在控制 KMnO_4 为理论量的 1.0 倍,在 pH=1.20 的条件下,研究反应时间对除锰效果的影响,结果如图6所示。

从图6可以看出,随着氧化反应时间的延长,滤液锰含量降低,除锰率上升,氧化 30 min 后即可达到 99.9%,说明 MnO_4^- 在酸性条件下氧化能力

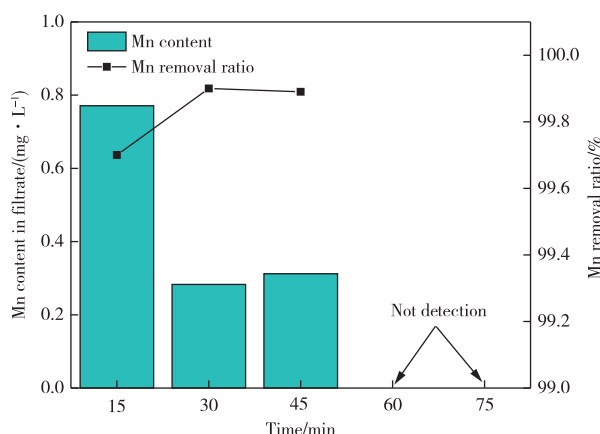


图6 氧化时间对除锰率及滤液锰含量的影响

Fig. 6 Effects of oxidation time on Mn removal rate and Mn content in filtrate

强,氧化 30 min,溶液中的 Mn^{2+} 大部分已被氧化为 MnO_2 。由于继续延长氧化时间,除锰率变化不大,而当时间超过 60 min 之后滤液中已检不出锰,说明滤液中的 Mn^{2+} 已去除完全,但较长的氧化反应时间会增加能耗及设备的运行成本,而且氧化 30 min 时,滤液中的锰已经降低至 0.3 mg/L 以下,对后续的磷酸铁合成过程不会再有影响,所以氧化时间 30 min 即可满足要求,最佳氧化时间可选择 30 min。

2.5 除锰渣的物相分析

优化试验条件下(即 KMnO_4 为理论用量、时间 30 min, pH=1.20)所得除锰渣的 XRD 图谱如图7所示,XRF 元素检测结果见表3。从图7可以看出,除锰渣的主要衍射峰为 MnO_2 的特征峰,无明显杂峰,表明沉淀渣的主要相为 MnO_2 。由表3可知,除锰渣中锰超过 94%,含有少量 Fe、S、K 等元素,杂质元素含量低,可将此渣可做副产物进行回收。

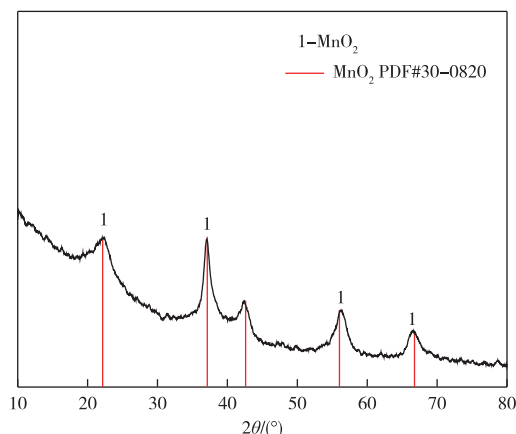


图7 除锰渣的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of manganese removal residue

表 3 除锰渣主要元素含量

Table 3 Main elements content in manganese removal residue							/%
Elements	Mn	Fe	S	K	Na	Other	
Contents	94.23	2.295	2.003	0.498	0.149	0.825	

2.6 净化液合成磷酸铁

净化除锰后的钛白副产硫酸亚铁溶液已转化为硫酸铁溶液,以该溶液为铁源,磷酸二氢铵为磷源,采用液相沉淀法制备二水磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。在铁磷投料比 1.375、80 ℃、2 h、CTAB 2.0% 条件下所得产物红外光谱分析结果如图 8 所示。

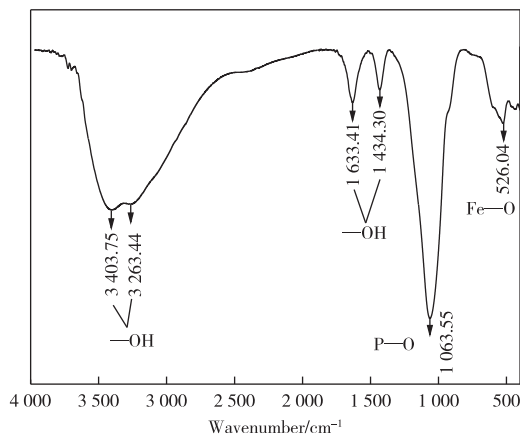


图 8 磷酸铁产品的红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrum of iron phosphate product

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰主要包含结合水或游离水吸收峰、 PO_4^{3-} 基团吸收峰和 Fe^{3+} 特征吸收峰^[17]。其中,结合水的吸收能带主要分布在波数 3 650~3 100 cm^{-1} 和 1 800~1 500 cm^{-1} 处,磷酸基团的吸收能带处于波数为 1 120~940 cm^{-1} 和 650~540 cm^{-1} 处,在更低的波数时还存在着磷酸盐的晶格振动和 O—P—O 的弯曲振动^[18]。图 8 中 3 403.75、3 263.44、1 633.41、1 434.30 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应结合水或游离水中—OH 的伸缩和弯曲振动,1 063.55 cm^{-1} 处的吸收峰是 PO_4^{3-} 基团中 P—O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,526.04 cm^{-1} 处存在的吸收峰为 Fe—O 基团吸收峰的不对称伸缩振动,产品基本可以断定为含有结晶水的磷酸铁。为进一步确定产物物相,对所得 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行物相分析,结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出,产物未经煅烧时没有产生明显的晶体衍射峰(图 9a),推测产物可能是非晶态的

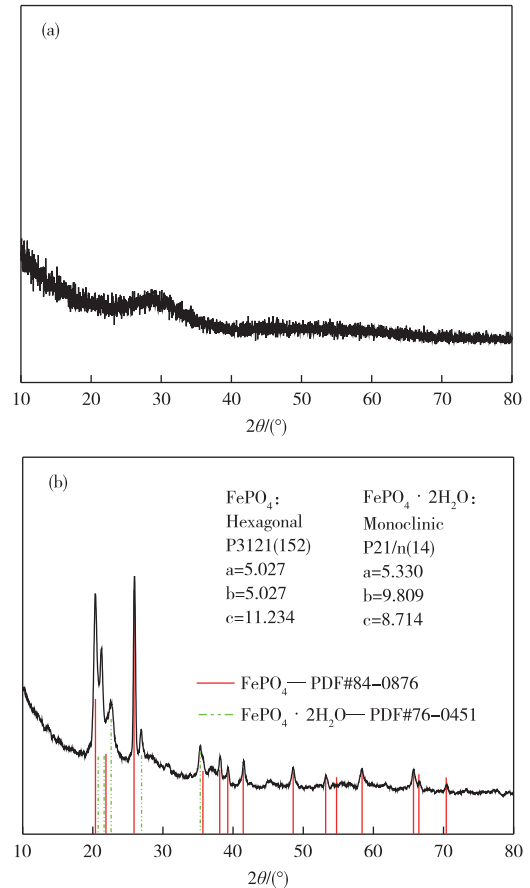


图 9 磷酸铁产品的 XRD 图谱:(a)未煅烧(b)550 ℃煅烧

Fig. 9 XRD patterns of iron phosphate products:

(a)Uncalcined; (b)Calcined at 550 ℃

二水磷酸铁。产物在 550 ℃下煅烧 2 h 后的衍射峰(图 9b)晶体特征明显,对应物相为六方晶系的 α -石英型磷酸铁,属 P3121 空间群,衍射峰强度高且半峰宽较窄,说明样品结晶性好。此外,煅烧后产物的 XRD 图谱中还存在个别单斜晶型二水磷酸铁的衍射峰,说明在 550 ℃时,结晶水并没有完全脱除,并且无定形二水磷酸铁在煅烧的过程中部分转化为了单斜晶型的二水磷酸铁。

为进一步确定产品成分是否达到电池级指标,对其进行元素含量测定,结果数据见表 4。对二水磷酸铁和煅烧后磷酸铁样品进行微观形貌表征,结果如图 10 所示。

表4 二水磷酸铁产品测试结果与电池级指标对比表

Table 4 Comparison of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ product test results and battery-level indicators

Items	Unit of measurement	Battery level indicators	Determined results
Fe	%	29.0~30.0	29.66
P	%	16.2~17.2	16.52
Fe/P	—	0.97~1.02	0.995 5
Ca	%	≤ 0.005	0.004 8
Mg	%	≤ 0.005	0.003 9
Mn	%	≤ 0.01	0.000 33
Ti	%	≤ 0.005	0.000 53
Al	%	≤ 0.005	0.004 7
SO_4	%	≤ 0.01	0.077
Cl^-	%	≤ 0.01	No detection
F^-	%	≤ 0.01	0.005 5

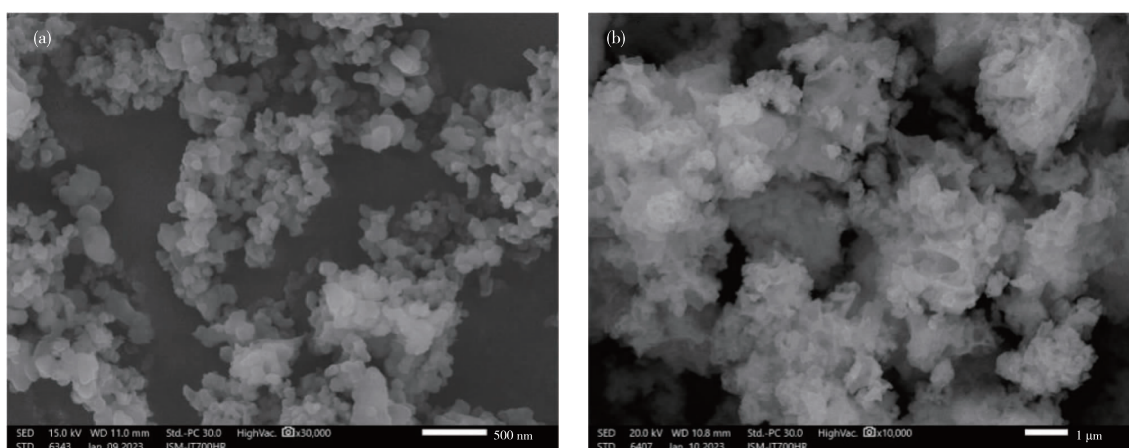


图10 磷酸铁产品的SEM图像:(a)未煅烧(b)550 °C煅烧

Fig. 10 SEM images of the iron phosphate products: (a) Uncalcined; (b) Calcined at 550 °C

由表4可知,合成二水磷酸铁产品的Fe、P含量,Fe/P及其他杂质含量均符合电池级指标要求。由图10可以看出,未煅烧二水磷酸铁的一次颗粒呈圆片状,粒径100 nm左右,产品分散性良好。这是因为,在合成过程添加了阳离子型表面活性剂CTAB,使得磷酸铁颗粒表面携带正电荷,并通过静电相互作用呈现出较为规则的形态,同时减少了粒子间团聚性。550 °C煅烧后正磷酸铁的微观形貌呈较大的无规则团聚体,说明经过高温煅烧,原本的磷酸铁小颗粒发生聚集,细小微晶重新生长形成了完整晶核,发生了无定形态向晶态的转变,其粒径也明显变大,这与550 °C煅烧产品XRD图谱中衍射峰半峰宽细窄相印证。部分团聚体表面凹凸不平、出现小孔可能是失去结合水留下的脱水孔。由于无定形磷酸铁电化学活性最高,热力学最不稳定,而 α -石英型磷酸铁热力学最稳定、但电化学活性最低^[19],经过煅烧,磷酸铁由无定形态转变为 α -石英型,其粒径变大、形貌变得不规则,这势必会对其电化学活性造成影响。

3 结论

1) Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 共存时, H_2O_2 可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,而不能将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 , KMnO_4 易于将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 。

2)在硫酸盐体系中,采用 KMnO_4 氧化除锰可行,使用理论用量的 KMnO_4 ,在pH值1.20、氧化时间30 min的条件下,溶液中锰含量可降低至0.28 mg/L,除锰率达到99.9%,除锰所得 MnO_2 沉淀渣可回收。

3)经除杂后的硫酸铁净化液可于制备磷酸铁,得到的产物粒径均匀、纯度高、无杂相,且工艺流程简单,可提高硫酸亚铁的附加值,并可为生产磷酸铁提供廉价铁源。

参考文献:

- [1] 阮恒,易均辉,龚福忠,等.用钛白副产硫酸亚铁制备纯磷酸铁及其表征[J].化工技术与开发,2012,41(6):10-12.
RUAN Heng, YI Junhui, GONG Fuzhong, et al. Preparation and characterization of pure iron phosphate

- with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2012,41(6):10-12.
- [2] CHEN P, ZHENG X, CHENG W. Biochar combined with ferrous sulfate reduces nitrogen and carbon losses during agricultural waste composting and enhances microbial diversity[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,162:531-542.
- [3] GEORGIOU D, AIVAZIDIS A, HATIRAS J, et al. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate [J]. Water Research, 2003, 37 (9): 2248-2250.
- [4] 唐涛. 结晶态磷酸铁的一步法合成、表征及应用研究[D]. 西安:长安大学, 2020.
TANG Tao. Study on one step preparation, characterization and application of crystalline iron phosphates[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020.
- [5] GUO J, FENG Y, MA X, et al. Preparation of LiFePO_4 using iron(II) sulfate as product from titanium dioxide slag purification process and its electrochemical properties[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021,16(11):1-10.
- [6] GUO J, LIANG C, CAO J, et al. Synthesis and electrochemical performance of lithium iron phosphate/carbon composites based on controlling the secondary morphology of precursors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020,45(58):33016-33027.
- [7] RIOS P, SICILIANO JR F, SANDIM H, et al. Nucleation and growth during recrystallization [J]. Materials Research, 2005,8(3):225-238.
- [8] 张克宇, 吴鉴, 周朝金, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁[J]. 有色金属工程, 2017,7(2):10-15.
ZHANG Keyu, WU Jian, ZHOU Chaojin, et al. Purification of ferrous sulfate byproduct from titanium dioxide by crystallization process [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017,7(2):10-15.
- [9] 宋敬敬, 严回, 赵可. 由钛白副产粗 FeSO_4 制备高纯硫酸亚铁的工艺研究[J]. 应用化工, 2015(6):1098-1100.
SONG Jingjing, YAN Hui, ZHAO Ke. Study on the preparation of high purity ferrous sulfate from the titanium dioxide by-product of crude FeSO_4 [J]. Applied Chemical Industry, 2015(6):1098-1100.
- [10] 赵蕾, 王富. 钛白副产物硫酸亚铁的精制研究[J]. 山东化工, 2018,47(1):32-33,42.
ZHAO Lei, WANG Fu. Study on purification of titanium dioxide by-product ferrous sulfate [J]. Shandong Chemical Industry, 2018,47(1):32-33,42.
- [11] 周玉琳. 由钛白废副硫酸亚铁制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂用前驱体磷酸铁的工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2008.
- ZHOU Yulin. Study on the process of preparing precursor iron phosphate for lithium ion battery cathode material lithium iron phosphate from titanium dioxide waste ferrous sulfate[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [12] JAKUB Z, MARTA H, MACIEJ K, et al. Kinetic modelling of cadmium removal from wet phosphoric acid by precipitation method [J]. Hydrometallurgy, 2019,190:1-10.
- [13] 孟素芬. 利用钛白副产硫酸亚铁制备电池级磷酸铁的工艺研究[J]. 广东化工, 2019,46(19):1-2.
MENG Sufen. The study on preparation of battery grade iron phosphate with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019,46(19):1-2.
- [14] 郭举. 钛白渣提纯制备电池级硫酸亚铁工艺技术研究[J]. 无机盐工业, 2019,51(8):48-51.
GUO Ju. Study on preparation of battery-grade ferrous sulfate by purification of titanium white slag [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019,51(8):48-51.
- [15] 孟素芬. 利用钛白副产物硫酸亚铁制备电池级磷酸铁的工艺研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2019.
MENG Sufen. The study on preparation of battery grade iron phosphate with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.
- [16] 陈季子. 过氧化氢的氧化—还原特性[J]. 北京邮电学院学报, 1984(2):114-119.
CHEN Jizi. The special oxidation-reduction properties of hydrogen peroxide[J]. Journal of Beijing University of Posts and Telecommunications, 1984(2):114-119.
- [17] 苏勇杰, 张勇, 陈喆, 等. 圆片状超细二水磷酸铁的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2018,40(1):66-70.
SU Yongjie, ZHANG Yong, CHEN Zhe, et al. Preparation and characterization of ultrafine disc shaped ferric phosphate dihydrate [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2018,40(1):66-70.
- [18] 马晓玲, 吴田, 王梦. 纳米 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备与表征[J]. 广州化工, 2012,40(5):60-62.
MA Xiaoling, WU Tian, WANG Meng. Preparation and characterization of nano-sized $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012,40(5):60-62.
- [19] 李立平, 李煜乾. 不同晶体类型磷酸铁的制备及电化学性能的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022,51(8):27-32.
LI Liping, LI Yudian. Research process on preparation and electrochemical properties of several crystal forms of iron phosphate[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022,51(8):27-32.