

钛白粉副产硫酸亚铁的除杂工艺研究

王君婷^{1,2}, 查坐统^{1,2}, 张振环^{1,3}, 彭 操¹, 顾小玉¹, 万邦隆^{1,2}, 马 航¹

(1. 云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710000; 3. 云南大学 国际河流与生态安全研究院, 云南 昆明 650504)

[摘要] 硫酸亚铁作为正极材料前驱体磷酸铁的制备原料受到广泛关注。钛白粉副产硫酸亚铁中金属杂质含量过多无法直接应用于电池材料的制备, 需通过除杂工艺以降低杂质含量。笔者针对目前已有的除杂工艺(水解法、化学沉淀法、结晶法)进行实验验证及优化, 并优选出水解法与结晶法相结合的除杂方法, 可使溶液中的 $\rho(\text{Mg})$ 小于500 mg/L、 $\rho(\text{Mn})$ 小于80 mg/L, 其他杂质指标均合格, 可直接用于电池级磷酸铁的制备。

[关键词] 硫酸亚铁; 磷酸铁; 除杂工艺; 水解; 结晶

[中图分类号] TQ138.1¹ **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 12-0016-07

Study on impurity removal technology of ferrous sulfate by-product from titanium dioxide production

WANG Juntong^{1,2}, ZHA Zuotong^{1,2}, ZHANG Zhenhuan^{1,3}, PENG Cao¹, GU Xiaoyu¹, WAN Banglong^{1,2}, MA Hang¹

(1. Research and Development Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China;

3. Institute of International Rivers and Eco-security, Yunnan University, Kunming 650504, China)

Abstract: Ferrous sulfate as a raw material for the preparation of precursor iron phosphate for positive electrode material has been widely concerned. The metal impurity content of ferrous sulfate by-product from titanium dioxide production is too much to be directly applied to the preparation of battery materials, and the impurity content shall be reduced. The experimental verification and optimization for the existing impurity removal processes (hydrolysis method, chemical precipitation method, crystallization method) are carried out, and the impurity removal method combined with hydrolysis method and crystallization method is preferred, which can make the $\rho(\text{Mg})$ in the solution less than 500 mg/L, $\rho(\text{Mn})$ less than 80 mg/L, and other impurities are qualified, and the ferrous sulfate product can be directly used for the preparation of battery-grade iron phosphate.

Key words: ferrous sulfate; iron phosphate; impurity removal process; hydrolysis; crystallization

0 引言

工业上钛白粉的制备路线主要分为硫酸法和氯化法^[1]。氯化法^[2]制备的钛白粉具有一定的质量优势, 主导着全球钛白粉产业生产工艺的发展趋势, 而硫酸法^[3]采用的原材料价格低廉且对设备要求低, 经过多年发展技术较为成熟, 正逐步缩小与氯化法的产品质量差距。由于国外封锁垄断氯化法制备钛白粉技术^[4], 2015年之前我国钛白粉行业98%以上都采用硫酸法制备钛白粉^[5], 近年来随着技术发展与突破, 氯化法产能得到持续释放, 但是我国钛白粉生产工艺依然以硫酸法为主导^[6], 市场份额高达90%。

七水硫酸亚铁, 化学式为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 是硫酸法制备钛白粉的主要副产物^[7], 每生产钛白粉1 t就会副产七水硫酸亚铁3 t左右^[8-9], 随着钛白粉需

求量增加, 副产硫酸亚铁的量日益增多, 其少量被用作还原剂、水处理添加剂、着色剂等, 大部分被随意丢弃, 大面积堆放, 造成严重的环境污染及资源浪费, 成为钛白粉行业的沉重负担。近年来, 硫酸亚铁作为锂电池正极材料前驱体磷酸铁的制备原料开始被大规模使用^[10], 变废为宝, 实现资源综合利用, 拓宽了应用途径。但是由于副产的硫酸亚铁质量分数仅有88%左右, 纯度较低, 且含有大量的Mg、Mn、Ti、Al、Zn等金属杂质, 导致其无法

[收稿日期] 2024-06-03

[作者简介] 王君婷(1996-), 女, 山东淄博人, 硕士, 主要从事锂离子电池正极材料方面的研究。E-mail: wangjt8886@yeah.net

[通信作者] 马 航(1981-), 男, 云南通海人, 博士, 正高级工程师, 主要从事化工新材料方面的研究。E-mail: hang.ma@yprtec.com

[基金项目] 云南省科技厅重大专项(202302AF080003)

直接用作锂电池正极材料前驱体磷酸铁的制备原料，需通过除杂工序以降低杂质含量。因此，近年来，相关研究者对钛白粉副产七水硫酸亚铁的除杂工艺进行研究，经除杂、提纯后的硫酸亚铁能够应用于锂电池正极材料前驱体磷酸铁的制备，对环境治理及资源综合利用具有较大的实际应用价值。

目前硫酸亚铁的除杂方式较多，针对其后续不同的应用也有不同的除杂手段，报道较多的有水解法、化学沉淀法、絮凝共沉法及结晶法等。其中水解法^[11]通过调节pH使硫酸亚铁溶液中的硫酸氧钛水解生成偏钛酸沉淀，再将杂质滤出后取清液使用，该方法对杂质钛有较好的去除效果，但是由于生成的偏钛酸沉淀颗粒细小，过滤十分缓慢，期间容易导致溶液中的Fe²⁺氧化，并且该方法对Mg、Mn离子的脱除效果有限，还需要通过实验摸索适合沉淀的最佳pH值。化学沉淀法^[12]通过加入某种化合物作为沉淀剂，使其与硫酸亚铁溶液中的杂质离子结合生成沉淀从而达到杂质分离的目的，除杂

剂通常使用硫化钠，也可选用氟化镁、亚硝酸钠^[13]等，但是以上沉淀剂与溶液中的金属杂质离子结合能力差，不能达到较好的除杂效果。结晶法^[14]对硫酸亚铁中的Mg、Mn、Al等杂质有较好的去除效果^[15]，但对Ti去除效果较差，并且该方法收率较低，原料损失严重，多次重结晶后富集的母液中含有大量金属杂质，后续的应用及处理较为困难。笔者针对目前已有的除杂工艺进行实验验证及优化，优选出先水解后重结晶法除杂工艺，进行硫酸亚铁的提纯，经除杂后的硫酸亚铁杂质含量低，可直接应用于电池正极材料前驱体磷酸铁的制备。

1 实验部分

1.1 实验原料

以四川某钛白粉厂副产的七水硫酸亚铁为原料，将七水硫酸亚铁配制为铁质量浓度为50~60 g/L的硫酸亚铁溶液后取样，采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测，主要杂质含量(平均值)见表1。

表1 原料硫酸亚铁检测结果

Table 1 Test results of raw material ferrous sulfate

项目	w(Fe)/%	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
七水硫酸亚铁	18.11	16.92	2.47	5 910	0.92	16.83	58.63	1.88	31.50	1 045	1 614	-	-	59.09
硫酸亚铁溶液	4.90	13.16	0.83	1 784	31.11	9.79	41.37	0.78	12.33	398	493	0.62	-	14.18

1.2 实验方法

取一定量的铁质量浓度为50~60 g/L的硫酸亚铁溶液，过滤除去固体不溶性杂质，取滤液作为空白对照组，滤液预热至30~40℃，加入除杂剂进行除杂反应，反应结束后过滤取清液，采用ICP检测杂质元素含量。选用不同的除杂方式及除杂剂用量，研究不同工艺对硫酸亚铁溶液除杂效果的影响。

1.2.1 水解法

该方法可通过Ti⁴⁺与H₃PO₄、NH₃·H₂O、H₂O反应，产生难溶的钛盐沉淀，其他的金属杂质离子在pH波动下生成复盐沉淀达到脱除杂质的目的，在脱除杂质的同时，Fe²⁺也会被空气氧化从而生成少量沉淀。因此在水解法中，既要使杂质尽可能地脱除，又要最大化保留Fe²⁺，体系的pH调节至关重要。此外，不同反应温度和不同除杂剂浓度下的沉淀反应速率及除杂效果均有较大的差异，针对以上影响条件开展水解法实验验证。

1.2.1.1 磷酸法

将已配好的硫酸亚铁溶液预热后，边搅拌边加

入稀磷酸，加料时间为10 min，加入磷酸后搅拌30 min，过滤，取滤液检测杂质元素含量，反应温度、磷酸浓度及添加量如表2所示。

表2 磷酸法除杂工艺条件

Table 2 Process conditions for impurity removal by phosphoric acid method

实验组	反应温度/℃	w(H ₃ PO ₄)/%	磷酸添加量/%
1#	30	20	0.5
2#	30	30	0.5
3#	30	40	0.5
4#	30	50	0.5
5#	30	60	0.5
6#	60	20	0.5
7#	30	20	0.3
8#	30	20	0.1

注:磷酸添加量为磷酸质量与硫酸亚铁溶液质量之比。

1.2.1.2 氨水法

将已配好的硫酸亚铁溶液预热后，在搅拌下加入氨水调节溶液pH，氨水滴入后溶液中出现褐绿色沉淀，搅拌30 min后过滤，硫酸亚铁溶液在较高的pH下不稳定，故向滤液中加入磷酸调节至相同pH后静置，取滤液检测杂质元素含量，不同实验条件

如表3所示。

表3 氨水法除杂工艺条件

Table 3 Process conditions for impurity removal by ammonia water method

实验组	反应温度/℃	加氨水调节后溶液 pH	w(氨水)/%
9#	30	5.0	25
10#	30	6.5	25
11#	30	8.0	25
12#	30	5.0	6
13#	60	5.0	25

1.2.2 化学沉淀法

硫酸亚铁溶液中的Mg、Mn杂质含量较高，质量浓度分别为1 784 mg/L和398 mg/L，通过水解法无法达到较好的脱除效果，因此尝试使用化学沉淀法，分别加入硫化钠、亚硝酸钠、氟化铵等除杂剂，通过其与金属阳离子结合的方式脱除杂质。

将已配好的硫酸亚铁溶液预热后，选用不同的除杂剂，配制成为一定浓度的溶液后缓慢加至硫酸亚铁溶液中，加入完毕后恒温50℃搅拌30 min，过滤除去固体物质，取滤液检测杂质元素含量。除杂剂的选用及配比如表4所示。

表4 化学沉淀法除杂工艺条件

Table 4 Process conditions for impurity removal by chemical precipitation method

实验组	除杂剂	除杂剂溶液 w/%	除杂剂添加量 ^① /%
14#	硫化钠	10	0.1
15#	亚硝酸钠	10	0.2
16#	氟化铵	10	0.5
17#	磷酸一铵	10	0.5
18#	聚丙烯酰胺	10	0.1

注：①除杂剂溶液与硫酸亚铁溶液质量比。

1.2.3 结晶法

在60~70℃下将一定量的七水硫酸亚铁配制成饱和溶液，加入适量的热水稀释并趁热过滤，除去硫酸亚铁溶液中不溶物，滤液在70℃下进行浓缩结晶，将溶液水量蒸发至2/3，搅拌条件下自然降温冷却，缓慢析出绿色硫酸亚铁晶体，过滤后得到一次结晶晶体和一次结晶母液。

将所得一次结晶晶体重复溶解、蒸发及降温结晶步骤，经分离得到二次结晶晶体，将一次结晶或

二次结晶晶体溶解配制成铁质量浓度为50~60 g/L的硫酸亚铁溶液检测杂质含量。结晶法除杂工艺条件如表5所示。

表5 结晶法除杂工艺条件

Table 5 Process conditions for impurity removal by crystallization method

实验组	除杂方式	降温速率/(℃·min ⁻¹)	搅拌速率/(r·min ⁻¹)
19#	一次结晶	0.2	80
20#	二次结晶	0.2	80

1.2.4 磷酸法+结晶法

将已配好的硫酸亚铁溶液预热至30℃后，边搅拌边加入w(H₃PO₄) 20%的稀磷酸，磷酸加入量为硫酸亚铁溶液质量的0.5%，加料时间为10 min，加入磷酸后，溶液逐渐变浑浊，搅拌30 min后过滤，所得滤液在70℃下进行浓缩结晶，将溶液量蒸发至2/3，搅拌下自然降温冷却，缓慢析出绿色硫酸亚铁晶体，过滤后得到一次结晶晶体和一次结晶母液。

所得一次结晶晶体重复溶解、蒸发及降温结晶步骤，经分离得到二次结晶晶体，将一次结晶或二次结晶晶体溶解配制成铁质量浓度为50~60 g/L的硫酸亚铁溶液检测杂质含量，具体工艺条件如表6所示。

表6 磷酸法+结晶法除杂工艺条件

Table 6 Process conditions for impurity removal by phosphoric acid and crystallization method

实验组	除杂方式	降温速率/(℃·min ⁻¹)	搅拌速率/(r·min ⁻¹)
21#	磷酸法+一次结晶	0.2	80
22#	磷酸法+二次结晶	0.5	80
23#	磷酸法+二次结晶	0.2	30
24#	磷酸法+二次结晶 ^①	0.2	80

注：①一次母液回用至二次结晶过程。

2 结果与讨论

七水硫酸亚铁溶解后溶液浑浊，过滤后，可得澄清硫酸亚铁溶液，分别取溶解液和过滤液检测，过滤液作为除杂实验的空白对照组，分析数据见表7。

由表7可知，将硫酸亚铁溶液过滤除去不溶性杂质后，滤液中Mg、Mn杂质含量有所下降，但是

表7 硫酸亚铁溶液分析数据

Table 7 Analysis data of ferrous sulfate solution

实验组	w(Fe)/%	ρ/(mg·L ⁻¹)												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
溶解液	4.90	13.16	0.83	1 784	31.11	9.79	41.37	0.78	12.33	398	493	0.62	-	14.18
过滤液	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374	442	0.53	-	13.54

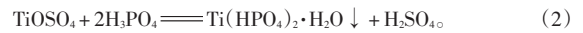
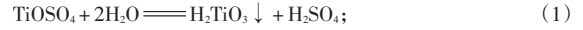
无法满足电池级磷酸铁原料的要求，因此开展一系列除杂方法的验证。

2.1 水解法

2.1.1 磷酸法

向硫酸亚铁溶液中加入磷酸后，溶液逐渐浑浊，硫酸亚铁溶液中的Ti主要以TiOSO₄的形式存

在，TiOSO₄在热水中易发生水解反应，生成不溶于水的偏钛酸，并且TiOSO₄也会与磷酸反应生成难溶的磷酸钛。



采用不同实验条件所得的分析数据如表8所示。

表8 磷酸法除杂工艺分析数据

Table 8 Analysis data of impurity removal process by phosphoric acid method

实验组	$w(\text{Fe})/\%$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
空白	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374	442.00	0.53	-	13.54
1#	4.46	3.41	0.46	774	0.35	4.86	31.83	0.36	7.28	279	1.31	-	-	10.05
2#	4.64	1.74	-	1 022	0.14	7.69	33.71	0.28	7.47	286	3.34	-	-	11.05
3#	4.62	2.01	0.34	1 089	3.45	6.39	33.55	0.22	7.53	280	4.71	-	-	11.18
4#	4.73	2.73	-	1 127	1.22	5.80	32.57	0.33	7.21	269	1.77	-	-	10.89
5#	4.72	1.60	-	1 176	-	6.18	33.64	0.20	7.50	283	2.22	-	-	11.11
6#	4.73	1.90	0.21	1 208	-	6.34	33.82	0.31	7.54	285	3.18	-	-	11.85
7#	4.90	4.97	0.71	807	6.05	6.52	30.16	0.47	7.75	282	6.73	0.37	-	11.63
8#	4.87	5.51	0.74	832	6.74	8.13	29.40	0.46	7.72	282	9.17	0.39	-	11.51

1~5#实验为30℃下，分别以 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 20%、30%、40%、50%、60%的磷酸作为除杂剂进行除杂反应。根据ICP杂质元素分析结果，当磷酸 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 为20%时除杂效果较好，除杂后的硫酸亚铁溶液中 $\rho(\text{Ti})$ 为1.31 mg/L， $\rho(\text{Mg})$ 为774 mg/L， $\rho(\text{Mn})$ 为279 mg/L，处于较低水平。随着磷酸浓度提升，溶液中的Mg浓度升高，其他杂质含量稍有波动。低浓度磷酸加入硫酸亚铁溶液后形成的沉淀颗粒较大，沉降效果好，能有效提高过滤性能，且缩短过滤时间。

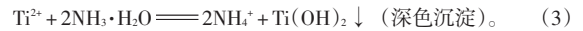
6#实验在 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 20%的磷酸作为除杂剂、反应温度为60℃下进行反应，该条件下温度升高导致部分沉降杂质重新溶于硫酸亚铁溶液中，因此所得滤液杂质含量整体偏高。7~8#实验为降低磷酸添加量进行除杂反应，当磷酸添加量降低至0.1%后，溶液中 $\rho(\text{Mg})$ 由774 mg/L升高至832 mg/L， $\rho(\text{Mn})$ 由279 mg/L升高至282 mg/L，均在可接受范围内，但是 $\rho(\text{Ti})$ 由1.31 mg/L升高至9.17 mg/L，含量较高影响后续应用。

根据以上实验分析，使用磷酸为除杂剂时，除杂条件为反应温度30℃，磷酸 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 20%，磷酸添加量0.5%。

2.1.2 氨水法

根据文献报道，相对于磷酸除杂，氨化除杂工艺对Al和Ti的脱除效果更好，Al和Ti可几乎完全脱除，但是对Mg和Mn脱除效果与磷酸除杂效果接近。

Ti²⁺与氨水反应生成深色的Ti(OH)₂沉淀，过滤后，滤液中会缓慢析出白色固体，其为溶液中残存的Ti(OH)₂被氧化成TiO₂，这也说明，氨水除杂工艺过滤后的滤液中还会有Ti(OH)₂固体存在，因此氨化除杂存在溶液稳定性差等问题。



为进一步验证氨水法对硫酸亚铁溶液中杂质去除效果，进行了氨化除杂实验研究，所得的分析数据如表9所示。

9~11#实验分别为加氨水调节硫酸亚铁溶液pH至5.0、6.5、8.0条件下进行，氨水加入后溶液中析出大量褐绿色固体。ICP分析结果显示，随着pH增加，除杂效果变化不明显，并且当pH高时，Fe损失较大。当pH为8时，Fe损失高达50%，所得滤液 $w(\text{Fe})$ 仅为2.12%，并且pH高时较难过滤。

12#实验将氨水质量分数由25%降低至6%，调节硫酸亚铁溶液pH至5，氨水稀释后滴加至硫酸亚铁中形成的絮状沉淀物较难沉降，不利于后续分离，且对除杂效果无有利影响。13#实验将反应温度由30℃提升至60℃，由实验数据可知，60℃下反应过滤所得滤液杂质含量高于30℃，这是因为温度过高时加氨水生成的杂质金属盐沉淀会慢慢重新溶解导致除杂效果差，并且温度高后过滤时间明显延长。

根据以上实验分析，使用氨水为除杂剂时，最佳除杂条件为反应温度30℃，氨水质量分数

表9 氨水法除杂工艺分析数据

Table 9 Analysis data of impurity removal process by ammonia water method

实验组	w(Fe)/%	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
空白	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374	442.00	0.53	-	13.54
9#	4.59	0.75	-	925	1.43	-	18.73	0.38	7.36	284	-	-	-	9.96
10#	4.06	-	0.17	879	2.37	-	4.04	0.35	6.20	288	-	-	-	9.05
11#	2.12	0.22	-	801	1.72	-	1.40	0.13	-	244	0.01	-	-	2.98
12#	4.17	4.12	0.36	962	22.11	-	12.83	0.33	5.34	282	0.19	-	-	9.78
13#	4.55	2.69	0.33	952	-	-	28.59	0.38	7.45	285	-	-	-	10.39

25%，调节体系pH为5。

2.2 化学沉淀法

采用不同除杂剂所得实验数据如表10所示。

选取几种不同的除杂剂进行除杂验证实验，其中14#实验选择硫化钠为除杂剂，在已配制好的硫

酸亚铁溶液中加入质量分数为10%的硫化钠溶液后，生成大量黑色沉淀，理论上硫化钠可以与Mn等金属杂质发生反应生成硫化锰等沉淀，但是所得滤液经ICP测试，其去除Mg、Mn效果与磷酸、氨水除杂几乎一致，且引入Na元素不利于后续应

表10 化学沉淀法除杂工艺分析数据

Table 10 Analysis data of impurity removal process by chemical precipitation method

实验组	w(Fe)/%	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
空白	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374	442.00	0.53	-	13.54
14#	4.44	1 486.00	1.53	1 039	-	4.58	3.77	0.16	2.30	279	0.67	-	-	9.17
15#	4.50	495.00	0.24	1 289	28.88	-	10.98	0.32	5.69	283	-	-	-	10.55
16#	4.60	1.56	6.80	1 118	-	0.60	32.91	0.31	7.26	276	330.00	-	-	11.52
17#	3.95	3.27	18.89	943	1.40	0.55	16.48	0.34	6.37	260	0.03	-	-	8.48
18#	4.48	2.71	-	1 158	20.95	9.33	14.16	0.29	5.27	280	405.70	0.15	-	11.32

用。经分析，加入除杂剂硫化钠后，硫化钠首先与Cu²⁺反应生成极难溶的黑色硫化铜沉淀，后续再与Mn²⁺反应生成硫化锰，但是硫化锰沉淀的pH范围为8~10，在酸性的硫酸亚铁溶液中达不到沉淀条件，脱锰效果不佳。

15#实验选择亚硝酸钠为除杂剂，在除杂过程中加入质量分数为10%的亚硝酸钠溶液进行除杂，经反应后过滤。经ICP检测可知，滤液中Mg、Mn杂质含量较高，且引入杂质Na，除杂效果不佳。

16#实验选择氟化铵为除杂剂，氟化铵可以与硫酸亚铁溶液中的Mg²⁺反应生成MgF沉淀，有效脱除溶液中的Mg²⁺。根据ICP检测结果，仅用NH₄F除杂，硫酸亚铁溶液中杂质含量整体偏高，氟化铵对Zn和Ti的脱除能力差，除杂效果不及磷酸。硫酸亚铁溶液的pH为1~2，该pH下，反应生成的氟化镁溶解度较高，难以将Mg²⁺从硫酸亚铁溶液中分离。

17#实验选择磷酸一铵(MAP)为除杂剂，MAP作为后续合成磷酸铁的原料之一，可有效避免杂质元素的引入。MAP加入量为硫酸亚铁溶液质量的5%，随着MAP溶液的加入，硫酸亚铁溶液逐渐变

浑浊，沉淀物为白色，沉降后取上清液检测。根据检测结果，MAP除杂效果要好于磷酸和氨水，但是MAP会与硫酸亚铁发生反应生成磷酸铁，同时随着MAP的加入，体系pH逐渐提高，Fe、Mg、Mn等离子逐渐生成沉淀析出，导致Fe损失较大。

18#实验选择聚丙烯酰胺为除杂剂，分析数据表明加入聚丙烯酰胺作为除杂剂除杂效果不佳，但是能够在水解基础上增加絮凝效果，加速杂质的沉降速度。

以上除杂剂相较于磷酸和氨水并未体现除更好的杂质脱除效果。

2.3 结晶法

由以上实验数据可知，以上除杂方式对硫酸亚铁溶液中的Mg、Mn除杂效果差，Mn²⁺和Mg²⁺在pH>8时开始沉淀，以上两种离子在硫酸亚铁溶液(pH=1~2)中达不到沉淀要求，因此考虑结晶法对硫酸亚铁进行提纯，将硫酸亚铁以晶体形式析出，难以沉淀的杂质离子分离至溶液中。采用一次结晶和二次结晶所得实验数据如表11所示。

19#实验为一次结晶后，将一次结晶晶体溶解

表 11 结晶法除杂工艺分析数据

Table 11 Analysis data of impurity removal process by crystallization method

实验组	$w(\text{Fe})/\%$	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
空白	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374.00	442.00	0.53	-	13.54
19#	4.78	-	-	859	-	8.12	27.19	0.48	6.77	194.00	298.00	-	-	11.43
20#	4.69	-	-	579	-	6.51	17.42	0.43	3.76	86.04	81.64	-	-	9.70

配制成铁质量浓度为 50 ~ 60 g/L 的硫酸亚铁溶液检测数据, 20#实验为二次结晶后, 将二次结晶晶体溶解配制成铁质量浓度为 50 ~ 60 g/L 的硫酸亚铁溶液后检测数据。一次结晶的除杂效果与磷酸法、氨水法等相近, 但是将一次结晶晶体进行二次结晶后, 杂质含量又可进一步下降, 其中 $\rho(\text{Mg})$ 降低至 579 mg/L, $\rho(\text{Mn})$ 降低至 86 mg/L, 证明 Mg、Mn 离子难以通过沉淀等方式除去, 而通过结晶法可有效将杂质离子分离到母液中, 获得杂质含量较低的硫酸亚铁。但是通过分析数据可知, 结晶法得到的

硫酸亚铁中 Ti 含量较高, 因此需进一步研究, 脱除硫酸亚铁溶液中的 Ti 元素。

2.4 磷酸法+结晶法

对以上除杂数据进行整理分析可知, 仅使用水解法或化学沉淀法除杂可有效脱 Ti, 但是难以将硫酸亚铁溶液中的 Mg、Mn 等杂质离子降至较低水平, 而结晶法对 Mg、Mn 的脱除效果好, 但产品中 Ti 含量偏高, 因此将磷酸法与结晶法结合进行除杂实验, 所得结果如表 12 所示。

21#实验是将磷酸除杂后的溶液经过两次结晶

表 12 磷酸法+结晶法除杂工艺分析数据

Table 12 Analysis data of impurity removal process by phosphoric acid and crystallization method

实验组	$w(\text{Fe})/\%$	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$												
		Na	K	Mg	Ca	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Ti	Cr	Cd	Co
空白	4.89	11.16	0.55	1 573	29.41	8.61	38.64	0.61	10.59	374.00	442.00	0.53	-	13.54
21#	4.63	-	-	469	-	3.53	15.61	0.44	3.61	66.72	6.19	-	-	9.17
22#	4.69	-	-	508	-	4.03	17.82	0.52	3.76	78.54	9.13	-	-	9.83
23#	4.65	-	-	489	-	3.71	17.42	0.47	3.72	76.04	8.75	-	-	9.70
24#	4.73	-	-	498	-	3.94	16.73	0.49	3.81	74.32	8.13	-	-	9.85

后, 将二次结晶晶体溶解配制成铁质量浓度为 50 ~ 60 g/L 硫酸亚铁溶液的检测数据; 22#实验是在 21#实验基础上, 提升结晶过程的降温速率, 所得硫酸亚铁溶液的检测数据; 23#实验是在 21#实验基础上, 降低结晶过程的搅拌速率, 所得硫酸亚铁溶液的检测数据。从表 12 数据得知, 结晶过程中降温速率对除杂效果有较大的影响, 不同的降温速率直接影响着晶体的生长速率, 晶体生长速率快, 杂质容易产生包覆, 进而导致除杂效果较差; 而降温过程中不同的搅拌速率下除杂效果也有差异, 需保持一定的流动性, 避免晶体生长过程中杂质包覆。

磷酸法+结晶法所得的硫酸亚铁杂质含量低, 但是存在收率低、原料损失严重的问题, 经过两次结晶后的收率仅为 64%, 因此尝试在 21#实验的基础上进行母液循环回用, 提高原料利用率。24#实验为第一次结晶完成后, 过滤得到产品和母液, 将母液运用到第二次结晶中, 取一定量的七水硫酸亚

铁, 加入母液, 再加入 70 °C 热水将其配成饱和溶液, 将饱和溶液稀释后趁热过滤, 滤去不溶物, 滤液在 70 °C 下蒸发浓缩, 溶液浓缩至 2/3 处, 开始降温冷却结晶。降温至 20 °C, 过滤, 得到重结晶产物。该方法下两次结晶后的收率为 82%, 较之前有明显提高。

3 结论

综上所述, 磷酸法除杂效果较好, 溶液稳定性好并且操作简单。氨水法除杂效果与磷酸法相仿, 但是使用氨水法除杂, 滤液 pH 较高导致溶液稳定性差, 放置一段时间后有沉淀析出。硫化钠、亚硝酸钠、氟化铵等对硫酸亚铁溶液中的 Mg、Mn 等元素未有明显的除杂效果。结晶法对硫酸亚铁溶液中 Mg、Mn 的除杂效果最佳, 再结合磷酸法除杂, 可使溶液中的 $\rho(\text{Mg}) < 500 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}) < 80 \text{ mg/L}$, 且其他杂质指标均处于较低水平。

笔者首先选用了稀磷酸作为除杂剂, 通过水解法使 TiO^{2+} 水解成偏钛酸 H_2TiO_3 , 经过滤后去除溶液

中的杂质Ti, 滤液中还含有大量的Mg、Mn等杂质元素未经脱除, 后续通过结晶法将滤液加热浓缩、冷却结晶得到杂质含量低的硫酸亚铁晶体, 将所得晶体配制成一定铁浓度的硫酸亚铁溶液可用于磷酸铁制备。同时, 采用母液循环的方式, 可解决结晶法工艺中存在的收率低、原料损失严重的问题, 与现有的硫酸亚铁除杂工艺相比, 该方法对硫酸亚铁溶液中金属杂质去除较为彻底, 且工艺简单, 所得的硫酸亚铁溶液杂质含量低, 可用于制备高质量的电池级磷酸铁产品, 满足下游产品的杂质含量指标要求, 符合未来硫酸亚铁除杂工艺以及高品质磷酸铁的发展趋势。

[参考文献]

- [1] 刘祥海, 孙永贵. 我国钛白粉生产现状和发展探究[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(3): 43-46, 52.
LIU X H, SUN Y G. Status quo and development of TiO₂ production in China[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(3): 43-46, 52.
- [2] 封燕, 谷林涛. 浅淡氯化法钛白及其后处理工艺[J]. 安徽化工, 2011, 37(1): 31-32, 50.
FENG Y, GU L T. Shallow talk of chlorination titanium dioxide and post treatment[J]. Anhui Chemical Industry, 2011, 37(1): 31-32, 50.
- [3] 龚家竹. 中国钛白粉行业60年发展历程及未来发展趋势[J]. 无机盐工业, 2020, 52(10): 53-63, 83.
GONG J Z. Future trend and development course of titanium dioxide pigment industry for sixty years in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(10): 55-63, 83.
- [4] 毕胜. 2018年中国钛白粉行业状况及发展[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 1-4.
BI S. Status of titanium dioxide industry in China and the development in 2018[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 1-4.
- [5] 贾翊, 逮福生, 郝斌. 2020年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2021, 38(2): 34-41.
JIA H, LU F S, HAO B. Report on China titanium industry progress in 2020[J]. Titanium Industry Progress, 2021, 38(2): 34-41.
- [6] 毕胜. 近年中国钛白粉行业基本状况及发展展望[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(2): 1-4.
BI S. Status of titanium dioxide industry in China and the development prospect[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(2): 1-4.
- [7] 陈朝华, 刘长河. 钛白粉生产及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] GÁZQUEZ M J, BOLÍVAR J P, GARCÍA-TENORIO R, et al. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3): 1429-1440.
- [9] ZHANG Y, LI Z B, ASSELIN E. Determination and chemical modeling of the solubility of FeSO₄·7H₂O in the Ti(SO₄)₂·H₂SO₄·H₂O system[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 102: 219-227.
- [10] 周伟家, 何文, 张旭东, 等. 磷酸铁的研究进展[J]. 化工科技市场, 2008, 31(9): 7-10.
ZHOU W J, HE W, ZHANG X D, et al. Research and development of iron phosphate materials[J]. Chemical Technology Market, 2008, 31(9): 7-10.
- [11] 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 S F. The Study on Preparation of Battery Grade Iron Phosphate with Titanium Dioxide Byproduct Ferrous Sulfate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(19): 1-2.
- [12] 龚福忠, 阮恒, 徐运贵, 等. 以钛白粉副产物硫酸亚铁制备高纯磷酸铁的方法: CN101531355[P]. 2009-09-16.
GONG F Z, RUAN H, XU Y G, et al. Method for preparing high purity iron phosphate from ferrous sulfate, a by-product of titanium dioxide: CN101531355[P]. 2009-09-16.
- [13] 王玉龙, 张州辉, 刘志成, 等. 一种低成本低杂质的磷酸铁的制备方法: CN110980678A[P]. 2021-07-16.
WANG Y L, ZHANG Z H, LIU Z C, et al. A method for preparing iron phosphate with low cost and low impurity: CN 110980678A[P]. 2021-07-16.
- [14] 张克宇, 吴鉴, 高腾飞, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁的数学模型与实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(2): 371-377.
ZHANG K Y, WU J, GAO T F, et al. Simulation and experimental studies on purification of ferrous sulfate from titanium dioxide byproducts by crystallization[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(2): 371-377.
- [15] 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 K Y, WU J, ZHOU C J, et al. Purification of ferrous sulfate byproduct from titanium dioxide by crystallization process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(2): 10-15.