

硫铁矿烧渣盐酸法制备磷酸铁工艺研究

张永晴¹, 龙秉文¹, 余莹², 梁蕾², 居丽², 丁一刚^{1*}

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室, 湖北武汉 430205; 2. 湖北祥云(集团)化工股份有限公司, 湖北武汉 435405)

摘要:以硫铁矿烧渣中铁和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)作为铁源和磷源, 采用酸浸-氨化-转溶和反应沉淀等步骤制备二水磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。结果表明, 盐酸用量过量系数1.4、酸浸时间3 h、酸浸温度为90℃时铁浸出率可达到89.44%; 氨化除杂pH为1.80时, 可得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 将沉淀物采用盐酸转溶得到净化液, 净化液中杂质 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等去除率分别为60.18%、95.24%、30.08%。在铁源和磷源摩尔比为1:1、反应3 h、pH为2.0的条件下得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中Fe、P质量分数分别为29.74%和16.68%, 铁磷比为0.99。

关键词:硫铁矿烧渣; 二水磷酸铁; 净化; 合成

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S1-0245-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.049

Research on preparation of ferric phosphate from pyrite cinder by hydrochloric acid method

ZHANG Yong-qing¹, LONG Bing-wen¹, YU Ying², LIANG Lei², JU Li², DING Yi-gang^{1*}

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Reactors and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Hubei Harvin (Group) Chemical Co., Ltd., Wuhan 435405, China)

Abstract: Iron in pyrite cinder and ammonium dihydrogen phosphate are used as the sources of iron and phosphorus respectively to prepare ferric phosphate dihydrate through acid leaching, ammoniation, transforming to soluble and reactive precipitation. It is shown that the leaching rate of iron can reach 89.44% when the excess factor of hydrochloric acid usage is 1.4, the acid leaching time is 3 h and the acid leaching temperature is 90℃. Ferric hydroxide precipitant can be obtained when the pH is 1.80 for removing impurities by ammoniation, and a purification solution can be obtained through transforming the precipitant to soluble matters by hydrochloric acid, and the removal rates of impurities such as Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} in the solution reach 60.18%, 95.24% and 30.08%, respectively. Ferric phosphate dihydrate is synthesized under the conditions that the molar ratio of feeding iron and phosphorus sources is 1:1, the reaction has performed for 3 h and pH is 2.0. The mass fractions of Fe and P in the product are 29.74% and 16.68%, respectively, and the molar ratio of iron-phosphorus is 0.99.

Key words: pyrite cinder; ferric phosphate dihydrate; purification; synthesis

硫铁矿烧渣是硫铁矿制酸后的副产物, 每生产1 t 硫酸会产生0.8 t 烧渣, 其主要成分是铁、硅、钙、镁和铝等, 其中铁含量通常在60%左右。目前, 硫酸烧渣的综合利用主要包括以硫铁矿烧渣为原料制备铁盐^[1-2]、铁系颜料、氧化铁^[1,3-6]、聚铁和净水絮凝剂等^[7]。

近年来, 磷酸铁(FePO_4)化合物因其独特的催化特性、离子交换能力和电化学性能, 在催化和锂电池电极材料等领域引起了人们的广泛关注^[8-11]。 FePO_4 是合成磷酸铁锂(LiFePO_4)的前驱体之一, FePO_4 作为 LiFePO_4 电化学脱锂后的产物, 与

LiFePO_4 结构相似, 体积变化很小, 且 FePO_4 自身具有优良的电化学性能。因此, 在合成 LiFePO_4 时采用 FePO_4 作为前驱体具有独特的优势^[12-14]。目前由磷源和铁源制备 FePO_4 的方法主要有固相合成法^[15]、水热法^[16]、溶胶-凝胶法^[17]和共沉淀法^[18]等。共沉淀法是制备 FePO_4 的较经济和安全的办法, 但因磷源和铁源不同, 其净化和合成方法也不同。陈召勇等^[19]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等为磷源, 采用沉淀法制备了 FePO_4 , 研究了沉淀过程中原料、pH以及表面活性剂对 FePO_4 形貌的影

收稿日期: 2023-02-09; 修回日期: 2023-05-20

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2020BCB063); 武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2021031)

作者简介: 张永晴(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为磷化工, 2902396896@qq.com; 丁一刚(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为磷化工及反应分离过程强化, 通讯联系人, ygd@wit.edu.cn。

响,但未开展 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 制备 FePO_4 的研究。龚福忠等^[20]以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分别用均相沉淀法和氧化-液相沉淀法制备了两种不同形貌的 FePO_4 粉体。苏建宇等^[21]以硫酸铁废渣为原料,将二价的铁转化为三价的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,并以磷酸铵盐为磷源,采用沉淀法得到 FePO_4 ,但未考虑废渣中杂质对产物 FePO_4 的影响。

本文主要以硫铁矿烧渣为原料,采用盐酸酸溶、氨化-转溶和反应沉淀等步骤合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,对其工艺过程中酸浸提铁、氨化除杂以及合成等影响因素进行研究,以确定适宜的工艺条件,并对产品进行 XRD、FIR、ICP-MS 等表征,旨在开发出一条利用硫铁矿烧渣和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的新途径。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

硫铁矿烧渣为湖北某磷化工企业提供,主要组分及含量如表 1 所示。

表 1 硫铁矿烧渣中各组分及含量

| 组分 | Fe | Si | Mg | Ca | S | Al | Na |
|--------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 质量分数/% | 59.81 | 5.44 | 2.61 | 1.91 | 1.69 | 0.85 | 0.68 |

化学试剂:硫酸(AR)、HCl(AR)、硝酸(AR)、磷酸(AR)、重铬酸钾(基准)、 H_2O_2 (AR)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR)、钨酸钠(AR)、三氯化钛(AR)、二苯胺磺酸钠(AR)、氯化亚锡(AR)等。

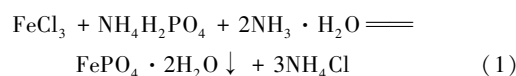
仪器:DZF-6050 型真空干燥箱、SHZ-D(III)循环水式真空泵、DF-101S 恒温水浴锅、JA2003N 电子分析天平、HCJ-6D 恒温磁力搅拌器、KSY-6D-16 型马弗炉、DL-1 电子万用炉。

1.2 实验方法

取一定量硫铁矿烧渣,采用 HCl 进行酸浸,过滤。酸浸、过滤后得到的酸浸液中含有大量杂质,主要为钙、镁和铝等。酸浸液中加入亚铁含量 1.2 倍的 H_2O_2 ,采用氨水来提高酸浸液的 pH,可得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀采用 HCl 转溶制备 FeCl_3 净化液。按一定的铁磷比投料,将制备的 FeCl_3 净化液和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液倒入三口烧瓶中,开始加热,恒温反应一定时间后,加入氨水调节 pH,继续恒温持续搅拌 30 min 后,停止加热,冷却至室温,过滤、洗涤,在 100°C 真空干燥箱中干燥至恒重,得

到粉白色 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品。

磷酸铁合成过程反应方程式如下:



酸浸过程铁的浸取率、氨化-转溶除杂过程中钙、镁和铝杂质去除率以及 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品中铁的回收率计算方法分别如公式(2)~公式(4)所示。

$$\text{铁的浸取率} = (m_1 w_1) / (m_0 w_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为酸浸液质量, g; m_0 为硫铁矿烧渣质量, g; w_1 为酸浸液中全铁质量分数, %; w_0 为硫铁矿烧渣中铁元素的质量分数, %。

钙、镁和铝杂质去除率 =

$$(m_1 X_1 - m_2 X_2) / (m_1 X_1) \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 为酸浸液质量, g; m_2 为净化液质量, g; X_1 为酸浸液中杂质的质量分数, %; X_2 为净化液中杂质的质量分数, %。

$$\text{铁的回收率} = (m_3 w_3) / (m_0 w_0) \times 100\% \quad (4)$$

式中: m_3 为产品磷酸铁质量, g; m_0 为硫铁矿烧渣质量(干基), g; w_3 为产品磷酸铁中铁元素质量分数, %; w_0 为硫铁矿烧渣中铁元素的质量分数(干基), %。

1.3 样品分析与表征

硫铁矿烧渣中铁、钙、镁和铝分别参照 GB/T 6730.70—2013 中氯化亚锡还原滴定法测定全铁含量、GB/T 6730.13—2007 铁矿石中钙和镁含量的测定以及 GB/T 6730.11—2007 铁矿石中铝含量的测定标准进行测定。

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中铁、磷和铁磷比参照 HG/T 4701—2014 电池用磷酸铁标准进行测量。

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中杂质(钙、铝、钠、钾、锌、铜)含量采用安捷伦 720ICP-MS 进行测定;酸浸液、净化液、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中镁含量采用 900T 原子吸收光谱仪进行分析测试。采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪、赛默飞 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪、日本电子公司 JEOL 生产的 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜进行定性分析和形貌观测。

2 结果与讨论

2.1 酸浸

实验分别考察了 HCl 过量系数、反应温度、反应时间对酸浸过程的影响,结果如图 1 所示。

由图 1(a)可知,HCl 用量会显著影响铁的浸出效果,HCl 用量越多,铁越容易被浸取出来,但消耗大量的 HCl 使成本过高,且酸浸液中的游离酸含量

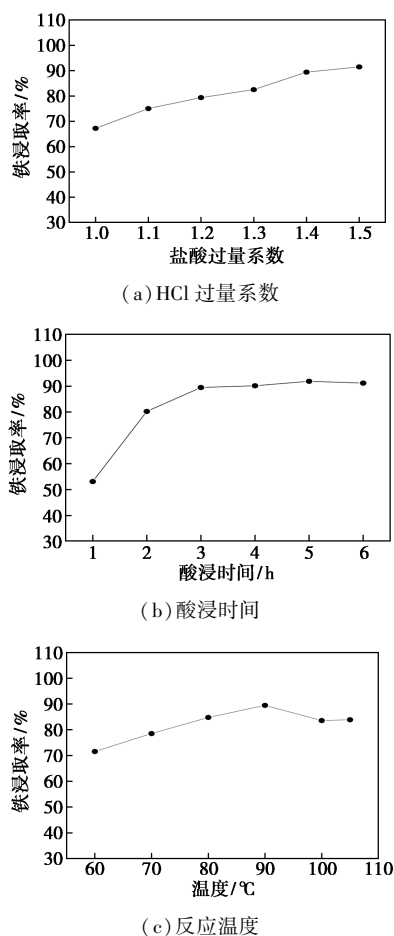


图1 酸浸过程操作条件对铁浸取率的影响

过高使其后续氨化除杂成本增加,当 HCl 过量超过 40% 时,铁浸出趋势减缓,因此, HCl 适宜的用量为过量 40%。图 1(b) 表明,随反应时间延长,铁的浸取率增加,当反应时间为 3 h 时,继续增加反应时间铁浸取率增加的趋势不明显。从图 1(c) 可以看出,当反应温度低于 90 °C 时,随着温度的提高,铁浸取率增加;当反应温度为 90 °C 时,铁浸取率达到最大;当反应温度高于 90 °C 时,铁浸取率随温度的提高稍有下降。这主要是由于随着温度的升高,酸浸液中铁离子发生水解反应,可能与生成的各种高价铁络合离子沉淀有关^[22-23]。

2.2 氨化除杂

在 HCl 用量过量系数 1.4、酸浸时间 3 h、酸浸温度为 90 °C 的条件下进行酸浸实验,并向酸浸液中加入亚铁含量 1.2 倍的 H_2O_2 ,使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,再向酸浸液中加入一定体积的氨水,边滴氨水边搅拌,通过控制溶液的 pH,可以促使 Fe^{3+} 形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,使得铁与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 等离子分离。实验将 $Fe(OH)_3$ 沉淀用 HCl 转溶后,通过测定转溶后净化液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 离子的浓度,计

算上述杂质的去除率。实验考察了不同氨化除杂 pH 下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 的去除效果,结果如图 2 所示。

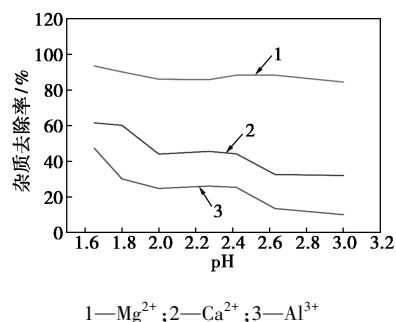


图2 不同氨化除杂 pH 对杂质离子的去除效果

通常,在水溶液中随着溶液 pH 的提高,从溶液中析出的氢氧化物的顺序为 $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$,可通过调整酸浸液的 pH 优先沉淀 Fe^{3+} 离子,经过滤而去除杂质。由图 2 可知,在 pH 调至 1.65~2.70 范围内,杂质 Mg^{2+} 基本上去除完全,去除率保持在 90% 以上。随着 pH 的升高 Al^{3+} 会形成 $Al(OH)_3$ 随铁沉淀下来,导致 Al^{3+} 去除率逐渐下降。同时,随着 pH 的升高,产生的 $Fe(OH)_3$ 胶体也越多,由于 $Fe(OH)_3$ 胶体的吸附性,部分 Ca^{2+} 会吸附到 $Fe(OH)_3$ 胶体表面而使 Ca^{2+} 的去除率下降。上述结果表明,加入氨水调节 pH 并过滤后能起到部分去除酸浸液中杂质的作用,特别是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。虽然 pH 1.65 时杂质去除率较高,但 pH 的调节过低会使得 Fe^{3+} 沉淀不完全,从而导致铁损失过大,因此,综合考虑调节 pH 在 1.8 左右即可。

2.3 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 产品的制备及性能

2.3.1 不同投料比对合成产品铁磷比的影响

实验以转溶净化后的 $FeCl_3$ 溶液为铁源、工业级 $NH_4H_2PO_4$ 为磷源合成 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 。质量指标中铁磷比是衡量 $FePO_4$ 品质的关键指标之一,实验在反应温度 90 °C、反应时间 3 h、沉淀的 pH 为 2.0 的条件下考虑不同磷铁投料摩尔比(1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0)对合成 $FePO_4$ 的影响,实验结果如表 2 所示。随着磷源与铁源投料比的增加,产物中铁质量分数变化不大,而产品中磷含量变化则有所增加,铁磷比逐渐减小。

表2 不同磷铁摩尔投料比下所得产物的铁、磷质量分数及铁磷比

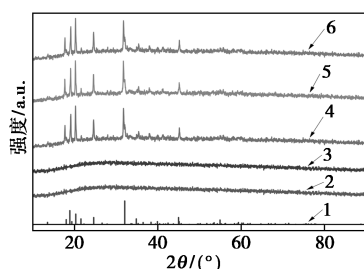
| 投料比 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $w(Fe)/\%$ | 29.74 | 29.64 | 29.50 | 29.16 | 29.29 | 29.28 |
| $w(P)/\%$ | 16.68 | 16.70 | 16.76 | 16.83 | 17.22 | 17.12 |
| 铁磷比 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.96 | 0.94 | 0.94 |

2.3.2 不同温度对合成产品铁磷比的影响

实验在磷铁摩尔比为 1:1, 反应时间 3 h、沉淀的 pH 为 2.0 的条件下, 进一步考察了不同反应温度 70、80、90、100 和 105℃ 对合成 FePO_4 的影响。表 3 为不同反应温度下所得产物的铁、磷质量分数及铁磷比变化情况, 图 3 为不同温度下合成 FePO_4 的 XRD 图。

表 3 不同反应温度下所得产物的铁、磷质量分数及铁磷比

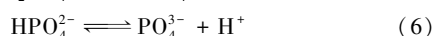
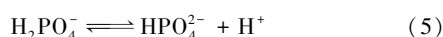
| 反应温度/℃ | 70 | 80 | 90 | 100 | 105 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| w(Fe)/% | 26.88 | 28.26 | 29.74 | 29.39 | 29.37 |
| w(P)/% | 17.76 | 16.03 | 16.68 | 17.04 | 16.93 |
| 铁磷比 | 0.84 | 0.98 | 0.99 | 0.96 | 0.96 |



1—标准卡片 33-0666; 2—70℃; 3—80℃; 4—90℃; 5—100℃; 6—105℃

图 3 不同温度下 FePO_4 的 XRD 谱图

从 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的电离来看, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在水溶液中存在形式分别为 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 其电离过程如下:



随着温度的升高, H_2PO_4^- 的解离速率加快, 更有利于 PO_4^{3-} 和 Fe^{3+} 的结合, 温度越高液相中的粒子越易生成固相 FePO_4 晶核, 并有利于晶体的生长。从表 3 可知, 在反应温度 90℃ 时, 铁磷比最高, 随后变化不是很明显。从图 3 中可以看出, 70、80℃ 制备的样品没有明显的特征峰, 表明液相合成的是一种无定形的颗粒, 而 90℃ 以上制备的样品出现了明显的特征峰, 且与 JCPDS 卡上 PDF#33-0666 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准图谱一致, 为单斜晶体结构, 说明温度升高得到的样品结晶度较高, 有利于晶体的生长。因此在 FePO_4 的制备过程中, 反应体系的温度对反应过程中产物结晶有重要影响, 当反应温度 90℃ 以上时, 能够显著提高晶核产生及生长, FePO_4 产品结晶度高、无杂相生成。

2.3.3 不同 pH 对合成产品铁磷比的影响

实验在反应温度 90℃、反应时间 3 h、投料比

1:1 的条件下考虑不同 pH 下 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0) 对合成 FePO_4 的影响, 实验结果如表 4 所示。随着 pH 的增加, 产品铁磷比变化不大, 铁磷比保持在 0.97~0.99, 但 pH 不同会显著影响产品的产率, 当 pH 调至 2.0 以上反应基本达到平衡。磷源在溶液中主要存在形式为 H_2PO_4^- , 而制备 FePO_4 所需的 PO_4^{3-} 随着 pH 增加占比增大, FePO_4 产率提高。但 pH 过高会有杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出, 难以保证产品的纯度, 故 pH 控制在 2.0 左右为宜。

表 4 不同 pH 下所得产物的铁、磷质量分数、铁磷比及铁的回收率和性状

| pH | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| w(Fe)/% | 29.29 | 29.87 | 29.48 | 29.74 | 29.60 | 29.60 |
| w(P)/% | 16.79 | 16.70 | 16.58 | 16.68 | 16.65 | 16.97 |
| 铁磷比 | 0.97 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.97 |
| 产品颜色 | 浅粉白 | 浅粉白 | 浅粉白 | 浅粉白 | 浅黄白 | 浅黄白 |
| 铁回收率/% | 49.22 | 69.51 | 76.92 | 78.11 | 78.79 | 78.79 |

2.3.4 优化条件下 FePO_4 的制备及性能

以净化液为铁源、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为磷源, 在反应温度为 90℃、磷铁摩尔投料比为 1:1、反应 3 h、反应 pH 为 2.0 条件下, 合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 样品组成如表 5 所示。

表 5 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品质量

| 组分 | Fe | P | Mg | Ca | Al |
|--------|------|--------|--------|------|------|
| 质量分数/% | 29.7 | 16.8 | 0.0003 | 0.01 | 0.03 |
| 组分 | K | Cu | Zn | Na | |
| 质量分数/% | 0.02 | 0.0005 | 0.003 | 0.02 | |

从表 5 可知, 以硫铁矿烧渣经酸浸、氨化-转溶和反应沉淀等方法制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 铁、磷质量分数及铁磷比满足 HG/T 4701—2021 电池用磷酸铁 II 类标准, 主要杂质含量部分优于 I 类标准。以硫铁矿烧渣(干基)为基准, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品中铁的回收率为 78.11%。

对产品进行红外光谱表征, 结果如图 4 所示。从图中可以观察到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的振动谱带主要是由 OH^- 自由离子和磷酸基团产生。区间 3 600~3 000 cm^{-1} 为结晶水分子中 OH^- 的伸缩振动带, 1 636 cm^{-1} 处有一个中等强度的吸收峰, 为结晶水分子的弯曲振动带。1 015 cm^{-1} 处的吸收峰为 FePO_4 中 Fe—O—P 基团的特征峰, PO_4^{3-} 中的 P—

O—P 的能带主要分布在 1 120 ~ 940 和 650 ~ 540 cm^{-1} 区间, 低于 462.6 cm^{-1} 波数的特征峰属于 O—P—O 的弯曲振动。

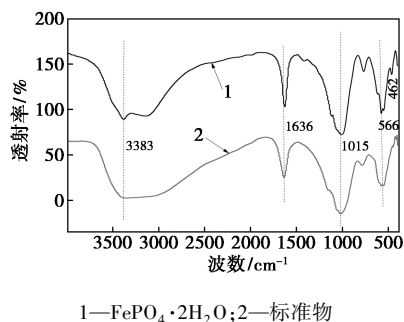


图 4 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 红外谱图

图 5、图 6 分别为所得产品的 SEM 形貌和产品的粒径分布图。从图 5 中可以看出, 所得 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品均为规则薄片状, 但其大小不均一。由图 6 可见, 样品粒径范围在 1 ~ 10 μm , 平均粒径 5.110 μm , $X_{90} = 9.314 \mu\text{m}$ 。

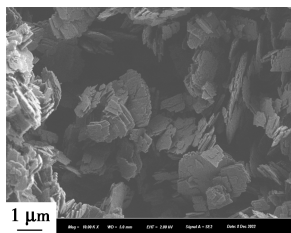


图 5 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图

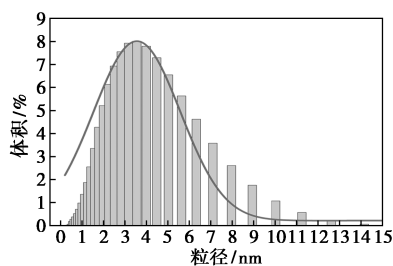


图 6 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的粒径分布图

3 结论

本文针对以硫铁矿烧渣制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的问题, 研究了烧渣在酸浸、氨化-转溶和反应沉淀等过程中的相互影响因素, 开发了硫铁矿烧渣与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的工艺技术, 主要结论如下:

(1) 硫铁矿烧渣用 HCl 酸浸后, HCl 用量越多、酸浸时间越长, 铁的浸出率越高, 但继续增加 HCl 用量和反应时间铁浸取率增加的趋势不明显。当 HCl 的用量过量系数为 1.4、酸浸时间 3 h、酸浸温度

为 90℃ 时, 酸浸效果较好, 铁的浸取率可达到 89% 以上。

(2) 通过对酸浸液氨化-转溶过程除杂进行研究, 结果表明: 当 pH 条件为 1.80 时, 酸浸液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等杂质去除率分别为 60.18%、95.24%、30.08%, 氨化除杂对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除效果明显。

(3) 以净化液与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 当铁源和磷源摩尔投料比为 1.0、反应时间为 3 h、反应温度为 90℃、控制沉淀 pH 为 2.0 的条件下可以得到高铁磷比的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品, 该条件下制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶度高, 杂相少, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中铁含量为 29.74%, 磷含量为 16.68%, 铁磷比为 0.99。

(4) 实验开发了一条利用硫铁矿烧渣中的铁为铁源、工业级 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为磷源经 HCl 酸溶、氨化-转溶和反应沉淀等步骤制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的新途径, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产品中铁的回收率达 78.11%, 具有较好的经济和实用价值。

参考文献

- [1] 张玉奇, 张嵩松. 硫铁矿烧渣简易制备氧化铁红的工艺[J]. 科技创新导报, 2008, (5): 85-86.
- [2] 方晓宇. 硫酸烧渣制备氧化铁红/三氯化铁的工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- [3] 马爱浩, 陈凯旋, 印体健, 等. 硫酸烧渣酸浸液制备氧化铁红的工艺研究[J]. 安徽化工, 2020, 46(5): 36-40.
- [4] 傅开彬, 焦宇, 徐信, 等. 山东某硫铁矿烧渣硫酸浸出液制备铁红工艺研究[J]. 应用化工, 2018, 47(2): 293-295.
- [5] 陈苏芳, 张良均, 李先桂, 等. 硫铁矿烧渣制高纯氧化铁红的新工艺[J]. 化学与生物工程, 2008, (9): 58-60.
- [6] 徐旺生, 占寿祥, 宣爱国, 等. 利用硫铁矿烧渣制备高纯氧化铁红工艺研究[J]. 无机盐工业, 2002, (2): 37-39, 2.
- [7] 黄山. 利用硫铁矿渣制备无机铁系凝聚剂[J]. 铜业工程, 2001, (3): 51-53.
- [8] Zaghbi K, Julien C M. Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1-2): 279-284.
- [9] Wu L, Wang Z, Li X, et al. Electrochemical performance of Ti^{4+} -doped LiFePO_4 synthesized by co-precipitation and post-sintering method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(5): 814-818.
- [10] 郑典模, 潘鹤政, 伍丽萍, 等. 超细磷酸铁的制备及其电化学性能研究[J]. 电源技术, 2015, 39(1): 58-61.
- [11] Haynes W M. CRC Handbook of chemistry and physics, 95th edition [M]. Florida: Crc Press, 2016: 719-720.

(下转第 257 页)

表5 深冷空分制氮工艺新参数使用效果

| 工况参数名称 | 原运行参数 | 优化后运行参数 |
|--|---------|---------|
| 产品压力/MPa | 0.9/0.5 | 0.9/0.5 |
| 空气处理量/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) | 30483.3 | 30483.3 |
| 下塔分离压力/kPa | 935 | 863.9 |
| 下塔回流比 | 2.3 | 2.14 |
| 上塔进料液空温度/ $^{\circ}\text{C}$ | -174.7 | -171.3 |
| 上塔分离压力/kPa | 540 | 434.3 |
| 上塔回流比 | 1.7 | 1.5 |
| 制冷循环气比例/% | 2.5 | 2.5 |
| 氮气产量/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) | 16905 | 18541 |
| 氮气氧含量/ 10^{-6} | 2.6 | 2.4 |
| 氮收率/% | 70.92 | 77.75 |
| 比功耗/($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$) | 0.3745 | 0.3457 |
| 一级冷凝蒸发器最小温差/ $^{\circ}\text{C}$ | 2.0 | 2.8 |
| 二级冷凝蒸发器最小温差/ $^{\circ}\text{C}$ | 4.7 | 2.0 |

5 结语

(1) 油田采用集中大规模制氮工艺,双塔双冷凝器正流膨胀在4种工艺中较优,有着最低的氮气氧含量(2.6×10^{-6})、较高的氮收率(70.92%)、最低的比功耗($0.3745 \text{ kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3$)综合优势。

(2) 采用CCRD响应面法进行参数优化,优化后比功耗下降幅度为7.69%、氮收率增加了9.63%、氮气中氧含量降低了7.7%,氮气中氧含量降低对减少注氮开采石油过程中氮气对井筒的腐蚀具有重要的作用。

参考文献

- [1] 枣儿古,依明.塔河油田单井注氮采油技术现场应用[J].云南化工,2018,45(3):119.
- [2] 程强.油田油井增产措施浅析[J].化工管理,2019,525(18):222.
- [3] Cornelissen R L, Hirs G G. Exergy analysis of cryogenic air separation[J]. Energy Conversion and Management, 1998, 39(16): 1821-1826.
- [4] 陈彩霞.全低压空分装置流程与精馏过程的模拟分析[D].武汉:华中科技大学,2008.
- [5] 江健荣,冯霄,段明哲,等.深冷空分装置不同产品纯度下的产品能耗[J].现代化工,2018,38(6):198-201.
- [6] 苏昭辉.结合HYSYS仿真模型优化空分装置运行方式[D].上海:华东理工大学,2020.
- [7] 刘兴高.精馏过程的建模、优化与控制[M].北京:科学出版社,2007:28-32.
- [8] 黄震宇,赖勇杰.带辅冷制冷循环的大型双塔制氮流程设计[J].机械研究与应用,2020,33(3):172-174.
- [9] 王新杰,彭旭东,周锋.带液体膨胀机 $43\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$ 空分设备的设计和运行分析[J].深冷技术,2014,(5):26-29.
- [10] 李雅娴.高含氮天然气液化工艺的研究与优化[D].成都:西南石油大学,2019.
- [11] 聂江华,杨宏军,徐文东,等.利用液化天然气冷能空分新流程及模拟分析[J].节能技术,2011,29(3):211-213,218.
- [12] Hamayun M H, Ramzan N, Hussain M, et al. Evaluation of two-column air separation processes based on exergy analysis[J]. Energies, 2020, 13(23): 1-20.
- [13] 吴松,高城,申权,等.南堡联合站轻烃回收工艺参数优化研究[J].石油与天然气化工,2022,51(3):56-64.
- [14] 冷南江,马国光,张涛,等.高含有机硫天然气的净化研究与探索[J].化工进展,2022,41(10):5342-5353.
- [15] 王晓磊,吕小明,廖明旺,等.基于响应面分析法的天然气乙烷回收工艺参数优化[J].天然气化工:C1化学与化工,2022,47(2):122-128.
- [16] 姚丽蓉,赵德银,崔伟,等.基于响应面分析法的天然气脱氮工艺优化[J].天然气化工:C1化学与化工,2020,45(6):75-81. ■
- [12] Chiang Y, Chung S, Bloking J T. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [13] Song Y, Zavalij P Y, Suzuki M, et al. New iron(III) phosphate phases: Crystal structure and electrochemical and magnetic properties[J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(22): 5778-5786.
- [14] Proisini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. A new synthetic route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(7): A886.
- [15] 吴云胜.低热固相反应法制备水合磷酸铁正极材料及其充放电性能研究[D].南京:南京师范大学,2011.
- [16] 徐宇桑,陈建铭,宋云华.水热控制合成球形碱式磷酸铁及生长机理研究[J].人工晶体学报,2013,42(9):1757-1761.
- [17] Kahoul A, Hammouche A. Electrochemical performances of FePO_4 -positive active mass prepared through a new sol-gel method[J]. Ionics, 2010, 16(2): 105-109.
- [18] 叶焕英,郑典模,陈骏驰,等.超细二水磷酸铁的制备研究[J].无机盐工业,2012,44(4):59-61.
- [19] 陈召勇,王文华,朱华丽,等.沉淀法制备 FePO_4 的形貌控制[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2013,10(2):82-88.
- [20] 龚福忠,易均辉,周立亚,等.两种不同形貌 FePO_4 的制备及其正极材料 LiFePO_4 的电化学性能[J].广西大学学报(自然科学版),2009,34(6):731-735.
- [21] 苏建宇,陈文利.硫酸铁废料制备磷酸铁的初步探究[J].化工时刊,2020,34(8):1-3.
- [22] 刘培,江健,刘宗宽,等.双酸法提取硫铁矿烧渣中铁[J].化工学报,2013,64(7):2619-2624.
- [23] 李威,华涛,周启星.盐酸酸溶硫铁矿烧渣的最佳工艺条件[J].应用基础与工程科学学报,2008,16(6):795-801. ■

(上接第249页)