

利用 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图 对硝酸磷体系合成磷酸铁的热力学分析研究

谷任权^{1,2}, 吴俊虎^{1,2}, 杨秀山^{1,2*}, 张志业^{1,2}, 许德华^{1,2}, 钟本和^{1,2}

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程研究中心, 四川 成都 610065)

摘要: 硝酸磷法合成磷酸铁新工艺因生产流程简单、磷源成本低、设备投资小、能耗较低、绿色环保而具有很强的竞争力。利用 FactSage 和 HSC 等热力学软件中已有的热力学数据并运用 E-pH 图的绘制原理, 得到 Fe-P-N-H₂O 体系不同浓度、298~473 K 的 E-pH 关系图。研究表明, 在水溶液中, 磷酸铁具有较大的热力学稳定区域, 能够很好地解释现有的液相沉淀法制备磷酸铁的实际操作条件。此外, 从 E-pH 图中获得了共沉淀法合成磷酸铁的合适条件: 温度为 363 K 左右、高氧化还原电位为 0.5 V、适宜 pH 为 1~3、浓度为 0.01 mol/L, 该工艺为硝酸磷体系共沉淀法合成磷酸铁提供了热力学理论依据。

关键词: Fe-P-N-H₂O 体系; 磷酸铁; 热力学

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0290-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.052

E-pH diagram of Fe-P-N-H₂O system for thermodynamic analysis on synthesis of ferric phosphate by nitro-phosphoric acid system

GU Ren-quan^{1,2}, WU Jun-hu^{1,2}, YANG Xiu-shan^{1,2*}, ZHANG Zhi-ye^{1,2},
XU De-hua^{1,2}, ZHONG Ben-he^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Ministry of Education Engineering Research Center for Comprehensive Utilization and Clean Processing of Phosphorus Resources, Chengdu 610065, China)

Abstract: The new process for synthesizing ferric phosphate via the nitro-phosphoric acid method presents strong competitiveness due to its simple production process, low cost of phosphorus sources, small equipment investment, lower energy consumption, and environmentally friendly characteristics. E-pH relationship diagram is established for Fe-P-N-H₂O system at various concentrations in 298–473 K through utilizing thermodynamic data available in software such as FactSage and HSC, and applying the constructing principles of E-pH diagrams. Research indicates that ferric phosphate has a large thermodynamically stable region in aqueous solution, which explains well the practical conditions of the existing liquid phase precipitation method for preparing ferric phosphate. Furthermore, suitable conditions for the co-precipitation synthesis of ferric phosphate obtained from E-pH relationship diagram are as follows: a temperature around 363 K, a high oxidation-reduction potential of 0.5 V, an optimal pH of 1 to 3, and a concentration of 0.01 mol·L⁻¹. This process provides a thermodynamic theoretical basis for the synthesis of ferric phosphate by co-precipitation in the nitro-phosphoric acid system.

Key words: Fe-P-N-H₂O system; ferric phosphate; thermodynamics

磷酸铁锂作为新型锂离子电池的正极材料, 广泛应用于新能源汽车、储能电站和航天飞行器等动力型锂离子电池^[1-5]。随着我国对实现碳达峰和碳中和目标的持续支持, 特别是磷酸铁锂正极材料的重要前驱体磷酸铁在政策和市场的双重推动下需求激增, 导致产能迅速扩张^[6-7]。

而磷酸铁的主要磷源为磷酸, 磷酸作为制取工、农业和食品磷酸盐的基础原料, 其工业生产方法主要分为热法生产磷酸和湿法生产磷酸^[8]。硝酸法湿法磷酸不副产磷石膏, 属于绿色化学技术, 具有较

好的发展前景^[9-12]。目前成熟的磷酸铁生产工艺大多采用硫酸亚铁与磷酸、磷酸盐反应制得, 由于其合成过程会掺杂金属及非金属杂质, 通常会引入铵盐、氨水、强碱等来去除杂质, 因此又会产生更多副产物及固体废物。利用硝酸法湿法磷酸及其副产物硝酸钙来制备高品质磷酸铁, 从源头上降低了工艺成本, 具有极大的经济价值。且其方法简单、收率高, 得到的磷酸铁纯度高、性能稳定。硝酸法磷酸铁新工艺立足于磷化工领域, 生产流程简单、磷源成本低、设备投资小、能耗较低、绿色环保, 未来随着

收稿日期: 2024-03-06; 修回日期: 2024-07-16

作者简介: 谷任权(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为磷化工与资源利用, 18274757313@163.com; 杨秀山(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为磷化工与资源利用, 通讯联系人, yangxiushan3@163.com。

磷酸铁产业竞争加剧^[13],该工艺技术将越发具有竞争力。

但是由于对 Fe-P-N-H₂O 体系的物理化学性质研究较少,大多需要通过实验探索其合成条件和路径。因此,笔者通过热力学分析,运用 E-pH 图原理计算 Fe-P-N-H₂O 体系不同浓度、298~473 K 的 E-pH 平衡图^[14-16],得到了硝酸体系共沉淀法合成磷酸铁的适宜条件。

1 热力学计算过程

1.1 热力学基础数据

Fe-P-N-H₂O 体系中涉及的物质种类有 H⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃、H₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻、HNO₃、NO₃⁻、OH⁻、FePO₄·2H₂O、H₂O。在计算过程中,认为所有的磷酸盐均以正磷酸盐形式存在,磷酸铁盐以最稳定的形式 FePO₄·2H₂O 存在。热力学手册上有大部分物种在 298 K 温度下的 $\Delta_f G_T^0$,但高温下的数据相对缺乏。水溶液温度在 298~473 K 范围内,可以忽略体系中粒子的体积膨胀,即体积功为零。则根据吉布斯函数可得:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_T^0 &= \Delta_f H_T^0 - TS_T^0 = \\ \Delta_f H_{298\text{K}}^0 &+ \int_{298\text{K}}^T C_p dT - T[S_{298\text{K}}^0 + \int_{298\text{K}}^T (C_p/T) dT] = \\ \Delta_f H_{298\text{K}}^0 &- 298\text{K} \cdot S_{298\text{K}}^0 + (298\text{K} - T)S_{298\text{K}}^0 + \\ &\int_{298\text{K}}^T C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T (C_p/T) dT = \\ \Delta_f G_{298\text{K}}^0 &+ \int_{298\text{K}}^T C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T C_p d \ln T - (T - 298\text{K})S_{298\text{K}}^0 \end{aligned} \quad (1)$$

由式(1)可知,通过物种的标准摩尔吉布斯生成自由能 $\Delta_f G_{298\text{K}}^0$ 、标准熵 $S_{298\text{K}}^0$ 、热容 C_p 就可以计算出其在任一温度 T 下的 $\Delta_f G_T^0$ 值。对于大部分常规

物种的 $\Delta_f G_T^0$ 值,在常用热力学软件中都能够查阅得到,如 FactSage、HSC 等软件。但由于这两款热力学软件数据库中某些物种的 $\Delta_f G_{298\text{K}}^0$ 数据存在差异,在选取数据时以《兰氏化学手册》作为参考依据,取更加靠近的一系列数据,如表 1 所示。

表 1 所涉及物种在不同温度下的标准吉布斯生成自由能

物质种类	$\Delta_f G_T^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				数据来源
	298 K	363 K	423 K	473 K	
Fe ²⁺	-78.87	-76.85	-75.22	-73.96	FactSage
Fe ³⁺	-4.61	4.79	13.32	20.45	FactSage
Fe(OH) ₂	-492.05	-474.27	-458.01	-444.57	FactSage
Fe(OH) ₃	-705.58	-677.83	-652.19	-630.85	FactSage
H ₃ PO ₄	-1118.92	-1085.98	-1056.56	-1032.38	HSC
H ₂ PO ₄ ⁻	-1137.15	-1100.00	-1064.02	-1032.71	HSC
HPO ₄ ²⁻	-1089.13	-1042.30	-994.80	-952.31	FactSage
PO ₄ ³⁻	-1018.77	-958.89	-897.79	-842.65	FactSage
NO ₃ ⁻	-111.30	-104.51	-97.32	-90.48	FactSage
FePO ₄ ·2H ₂ O	-1657.45	-1606.99	-1560.35	-1521.54	HSC
Fe ₃ (PO ₄) ₂ · nH ₂ O	-4359.07 n=8	-4202.89 n=8	-4058.29 n=8	-3937.79 n=2.5	计算得到
H ₂ O	-237.14	-226.74	-217.47	-209.97	HSC

由于缺乏 Fe₃(PO₄)₂·nH₂O 的标准熵和热容等热力学数据,无法根据式(1)来计算出其 $\Delta_f G_{298\text{K}}^0$ 值。La Iglesia 等^[17]提出一种用来计算磷酸盐的组元算法,可计算出 Fe₃(PO₄)₂·nH₂O 在不同温度的 $\Delta_f G_T^0$ 值。

列出 Fe-P-N-H₂O 体系中可能发生的反应,并且根据表 1 中的 $\Delta_f G_T^0$ 值计算出这些反应在 298、363、423、473 K 条件下的氧化还原电位 E 与溶液 pH 的关系式,结果如表 2 所示。

表 2 Fe-P-N-H₂O 体系可能的反应及其 E-pH 关系

序号	反应	温度/K	E-pH 关系式
a	2H ⁺ + 2e \rightleftharpoons H ₂	298	$E = -0.059 - 2\text{pH}$
		363	$E = -0.072 - 1\text{pH}$
		423	$E = -0.084 - 0\text{pH}$
		473	$E = -0.093 - 9\text{pH}$
b	O ₂ + 4H ⁺ + 4e \rightleftharpoons 2H ₂ O	298	$E = 1.229 - 0.059 - 2\text{pH}$
		363	$E = 1.175 - 0.072 - 1\text{pH}$
		423	$E = 1.127 - 0.084 - 0\text{pH}$
		473	$E = 1.088 - 0.093 - 9\text{pH}$
1	Fe ³⁺ + e \rightleftharpoons Fe ²⁺	298	$E = 0.769 - 6 - 0.059 - 2 \lg[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$
		363	$E = 0.846 - 2 - 0.072 - 1 \lg[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$
		423	$E = 0.917 - 7 - 0.084 - 0 \lg[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$
		473	$E = 0.978 - 4 - 0.093 - 9 \lg[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

续表

序号	反应	温度/K	E-pH 关系式
2	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = -3.482 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$
		363	$\text{pH} = -3.467 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$
		423	$\text{pH} = -3.381 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$
		473	$\text{pH} = -3.299 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$
3	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	298	$E = 0.1515 - 0.0592 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.1775 \text{pH}$
		363	$E = 0.0966 - 0.0721 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.2162 \text{pH}$
		423	$E = 0.0660 - 0.0840 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.2519 \text{pH}$
		473	$E = 0.0491 - 0.0939 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.2817 \text{pH}$
4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 0.3654 - 1/3 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		363	$\text{pH} = 0.3235 - 1/3 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		423	$\text{pH} = 0.0908 - 1/3 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		473	$\text{pH} = 0.1168 - 1/3 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
5	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + (6-n)\text{H}_2\text{O}$	298	$E = 0.1083 - 0.0197 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.0592 \text{pH}$
		363	$E = 0.0498 - 0.0240 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.0721 \text{pH}$
		423	$E = 0.0508 - 0.0280 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.0840 \text{pH}$
		473	$E = 0.0711 - 0.0313 \lg[\text{H}_3\text{PO}_4] - 0.0939 \text{pH}$
6	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	298	$E = 0.2447 - 0.0592 \text{pH}$
		363	$E = 0.2402 - 0.0721 \text{pH}$
		423	$E = 0.2414 - 0.0840 \text{pH}$
		473	$E = 0.2455 - 0.0939 \text{pH}$
7	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 5.3515 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		363	$\text{pH} = 4.0312 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		423	$\text{pH} = 3.2183 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		473	$\text{pH} = 2.7226 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
8	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 0.6103 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}]$
		363	$\text{pH} = -0.1151 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}]$
		423	$\text{pH} = -0.5391 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}]$
		473	$\text{pH} = -0.7868 - 1/3 \lg[\text{Fe}^{3+}]$
9	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = -3.6265 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
		363	$\text{pH} = -4.1924 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
		423	$\text{pH} = -4.6109 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
		473	$\text{pH} = -4.9306 - 1/2 \lg[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
10	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	298	$E = 0.3405 - 0.0592 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.1183 \text{pH}$
		363	$E = 0.2419 - 0.0721 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.1441 \text{pH}$
		423	$E = 0.1433 - 0.0592 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.1679 \text{pH}$
		473	$E = 0.0525 - 0.0592 \lg[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.1878 \text{pH}$
11	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + n\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 2.1441 - 1/2 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 3/4 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		363	$\text{pH} = 1.4950 - 1/2 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 3/4 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		423	$\text{pH} = 0.5966 - 1/2 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 3/4 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
		473	$\text{pH} = 0.1572 - 1/2 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 3/4 \lg[\text{Fe}^{2+}]$

续表

序号	反应	温度/K	E-pH 关系式
12	$3\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} + (n-6)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	298	$E = 0.1713 - 0.0197 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.0394\text{pH}$
		363	$E = 0.0983 - 0.0240 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.0480\text{pH}$
		423	$E = 0.0765 - 0.0280 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.0560\text{pH}$
		473	$E = 0.0722 - 0.0313 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 0.0626\text{pH}$
13	$3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-} + (n-6)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 10.089 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		363	$\text{pH} = 8.7009 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		423	$\text{pH} = 8.5026 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		473	$\text{pH} = 8.6783 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
14	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	298	$\text{pH} = 8.7480 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		363	$\text{pH} = 8.1688 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		423	$\text{pH} = 8.0738 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$
		473	$\text{pH} = 8.1876 + 1/2 \lg[\text{HPO}_4^{2-}]$

1.2 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

根据表 2 中所列的反应及其 E-pH 关系式,以 pH 为横坐标、E 为纵坐标绘制得到 [Fe] = [P] = [N] = 1 mol/L 在 298 K 温度下的 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图,结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,每条线对应一个反应,2 条平行斜线之间的区域为水的热力学稳定区域。线与线之间所隔开的若干区域即为该区域内所标示物种的热力学优势区域,某物种在对应的水溶液稳定区域内占用的热力学优势区域面积越大,则越容易稳定存在。各优势区域之间的边界线即为相邻优势区域内物种相互转化所发生的化学反应。

为了更加简明地对比磷酸铁热力学优势区域,

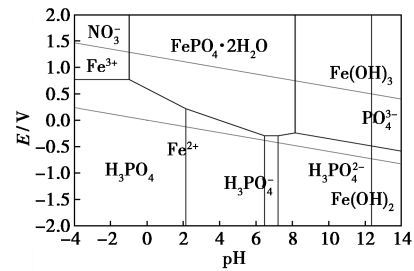
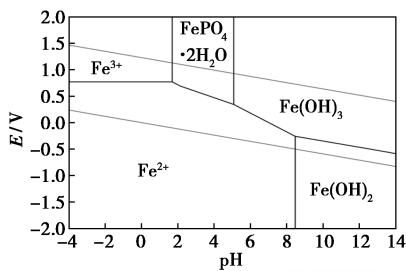
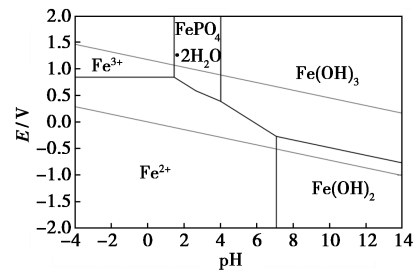


图 1 1 mol/L 298 K 下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

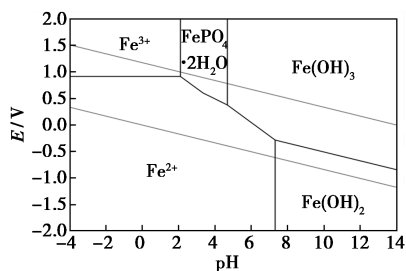
对图 1 部分反应对应的 E-pH 关系线省略,绘制得到 [Fe] = [P] = [N] = 1、10⁻²、10⁻⁴ mol/L 在 298~473 K 温度下的 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图,结果如图 2~图 4 所示。



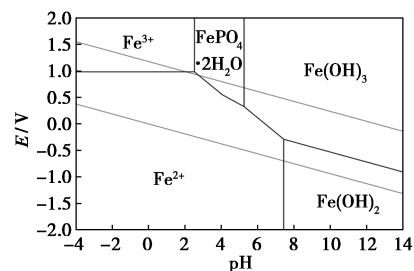
(a) 298 K 下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图



(b) 363 K 下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图



(c) 423 K 下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图



(d) 473 K 下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

图 2 10⁻⁴ mol/L 不同温度下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

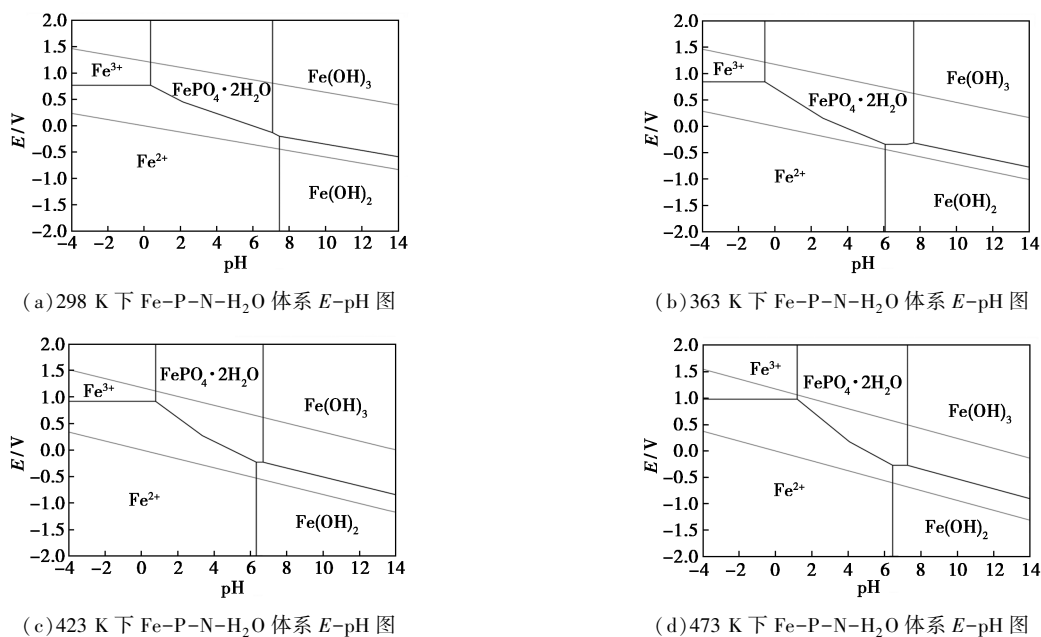


图 3 10^{-2} mol/L 不同温度下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

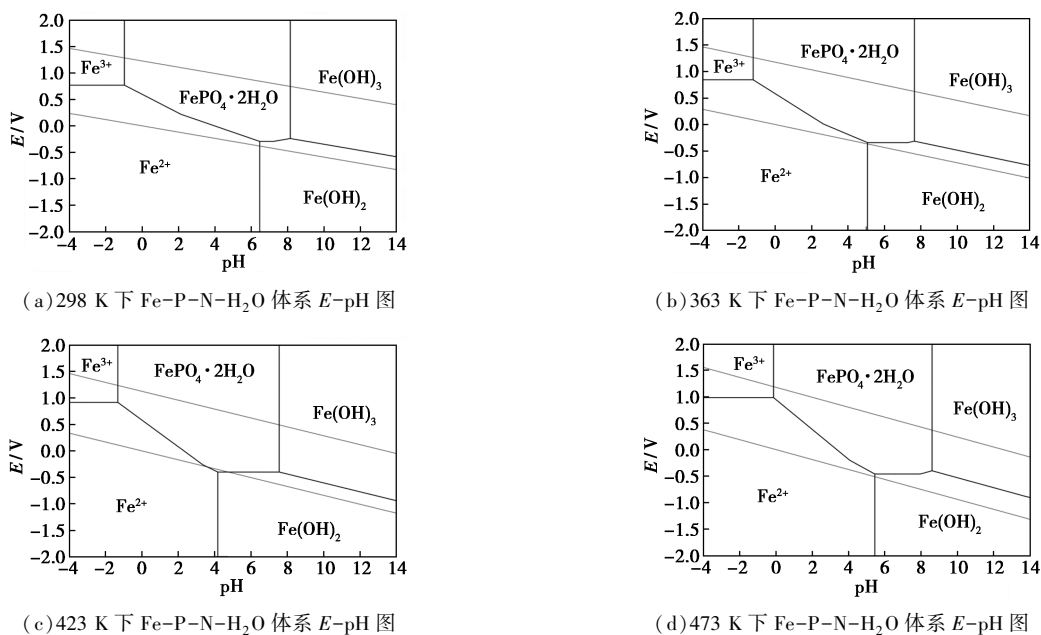


图 4 1 mol/L 不同温度下 Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图

2 硝酸法湿法磷酸合成磷酸铁热力学分析

2.1 热力学可行性分析

由图 2~图 4 可知, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 Fe-P-N- H_2O 体系 E-pH 图中占有一部分优势区域, 且随着温度的升高, 其优势区域先增大后减小, 在温度为 363 K 下, 其优势区域大于另外 3 组, 且随着铁磷浓度的升高, 其优势区域明显增大。表明 Fe-P-N- H_2O 体系在合适的电位 E 和 pH 条件下, 适当比例的铁源和磷源共存时, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是最终且唯一

的热力学稳定的生成物。因此, 在 Fe-P-N- H_2O 体系合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在热力学上是完全可行的, 这也已经被众多研究所证实。液相沉淀法合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备条件如表 3 所示。

表 3 液相沉淀法合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的条件汇总

原料		反应条件	pH 调整剂	文献
磷源	铁源			
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	85°C, 3 h, pH=1.5		[18]
H_3PO_4	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85°C		[19]
H_3PO_4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40°C, 2 h, pH=1.9,	氨水	[20]
乙醇水溶液				

续表

原料		反应条件	pH 调整剂	文献
磷源	铁源			
磷铁、H ₃ PO ₄	磷铁	100℃, 4 h, pH=1.0	去离子水	[21]
H ₃ PO ₄	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	90℃, 8 h, 乙醇水 溶液		[22]
NH ₄ H ₂ PO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	80℃, 2 h, pH=1.6	硫酸、氨水	[23]
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	90℃, 2 h	尿素	[24]
H ₃ PO ₄	铁粉	60℃, 2 h		[25]
H ₃ PO ₄	铁粉	pH=2.0	去离子水	[26]

2.2 硝酸法湿法磷酸合成磷酸铁的适宜条件

对于硝酸法湿法磷酸路线共沉淀法合成 FePO₄·2H₂O, Fe-P-N-H₂O 体系 E-pH 图反映了 FePO₄·2H₂O 的热力学优势区域及其合成的 pH 和电位条件, 优势区域的占比反映了生成趋势的大小。因此, E-pH 图不仅使得已报道的均相沉淀合成条件更加清楚, 而且可以以此来分析不同条件下 FePO₄·2H₂O 优势区域的变化从而得到更加合适的形成条件。

2.2.1 合成温度

由图 2、图 3、图 4 可知, 温度从 298 K 上升到 363 K 时, FePO₄·2H₂O 优势区域出现扩大趋势, 在不同程度上其吞并了 Fe²⁺、Fe³⁺、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 等物种的优势区域。随着温度继续升高至 473 K, FePO₄·2H₂O 优势区域出现缩小趋势, 在不同程度上被 Fe²⁺、Fe³⁺、Fe(OH)₂ 等物种吞并了优势区域。说明在 90℃ 左右 FePO₄·2H₂O 的形成趋势更大。从表 3 中可以看出, 已有的共沉淀法合成 FePO₄·2H₂O 温度也均在 90℃ 左右。

2.2.2 氧化还原电位

电位 E 的高低体现了水溶性体系的氧化性和还原性。由图 2、图 3、图 4 可知, FePO₄·2H₂O 的优势区域位于 E-pH 图中的高电位区域, 说明共沉淀法合成 FePO₄·2H₂O 需要氧化性或富氧气氛。共沉淀法合成 FePO₄·2H₂O 时通常需要加入双氧水、氧气、尿素、硝酸等氧化性物质来维持较高的氧化还原电位环境, 促进 Fe²⁺ 的氧化。

2.2.3 pH

对于具体的合成过程, 随着反应的进行, 原料浓度会随之降低。由图 2、图 3、图 4 可知, 溶液浓度越低, FePO₄·2H₂O 的优势区域越小, 且其优势区域的

pH 范围会变得更窄。因此, 若既要保持 FePO₄·2H₂O 的高收率又得避免其他杂质物种的生成, 则必须选择适宜的 pH 范围。显然, 应选择在高、低原料浓度的优势区域的重合部分, 且要满足在常温到高温都处于优势区域, 从 E-pH 图可知, 最优的 pH 范围为 1~3。

2.2.4 原料浓度

随着反应的进行, 原料浓度会逐渐降低, FePO₄·2H₂O 的优势区域越小, 越容易被其他物种侵占, 从而使得磷酸铁产品中出现杂质的趋势更大, 因此在实际生产制备中, 应采用连续性反应装置, 以保持原料维持在较高浓度。

3 结论

(1) 运用已有的热力学数据, 绘制了 Fe-P-N-H₂O 体系 [Fe] = [P] = [N] = 1、10⁻²、10⁻⁴ mol/L 浓度和 298~473 K 温度下的 E-pH 图。

(2) 通过对比不同浓度、温度下的 E-pH 图得到了合成磷酸铁的适宜条件: 较高温度 (363 K 左右)、高氧化还原电位 (0.5 V 以上)、适宜 pH 1~3、较高浓度 (0.01 mol/L 以上)。并且从热力学理论上对硝酸磷体系共沉淀法合成磷酸铁进行了分析, 为其实际工艺路线提供指导和技术对策。

参考文献

- [1] 王猛, 张家靓, 陈永强, 等. 退役磷酸铁锂电池回收技术综述 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2023, (5): 100-111.
- [2] 钟艳君, 钟本和, 郭孝东, 等. 正极材料 LiFePO₄ 掺碳改性研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(17): 131-135.
- [3] 刘人生, 张荣洲. 磷酸铁锂的湿法合成工艺研究 [J]. 化工技术与开发, 2022, 51(6): 40-43.
- [4] 邱宏菊, 郝先东, 桂雨曦, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收技术进展 [J]. 现代化工, 2022, 42(7): 60-64, 9.
- [5] 李军, 黄慧民, 夏信德, 等. 碳掺杂改善 LiFePO₄ 电化学性能 [J]. 现代化工, 2007, 27(S1): 188-189, 91.
- [6] 李玉婷. 碳中和背景下锂离子电池正极材料的发展趋势及应对措施 [J]. 化学与生物工程, 2022, 39(9): 7-10.
- [7] 曾剑. 牵手龙蟠科技设立新能源公司 化肥巨头新乡丰涉足磷酸铁项目 [N]. 每日经济新闻, 2021-2021-08-19.
- [8] 雷婷, 李军, 郑东升, 等. 新两步法净化湿法磷酸 [J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(5): 23-25.
- [9] 李朝荣, 苏殊, 杨秀山, 等. 硝酸法湿法磷酸工艺的研究进展 [Z]. 中国环境科学学会科学技术年会论文集. 南京, 2020: 557-561.
- [10] 苏殊, 许德华, 李朝荣, 等. 硝酸法磷酸脱氟工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(9): 24-29.

(下转第 302 页)

(4) 经 160℃ 的超高温酸岩反应测试, 固体自生酸酸液体系与实验岩心的反应速率为 $-1.49 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 酸性逐级释放, 有利于增大酸液的作用距离。

(5) 固体自生酸具有生酸速率相对较慢的特点, 导致其导流能力相对于胶凝酸较低, 当闭合压力低于 10 MPa 时, 也能达到 80 D·cm 以上, 通过与胶凝酸交替注入, 能有效提高酸蚀后的导流能力。

参考文献

- [1] 赵立强, 潘亿勇, 刘义刚, 等. HA 一体化砂岩酸化酸液体系的研制及其性能评价[J]. 天然气工业, 2017, 37(9): 57-62.
- [2] 方裕燕, 张焯, 杨方政, 等. 一种高温就地自生酸酸液体系的性能评价[J]. 油田化学, 2014, (2): 191-194.
- [3] 刘平礼, 孙庚, 李年银, 等. 新型高温砂岩酸化体系缓速特性研究[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(3): 76-78.
- [4] 王冬梅, 张建利, 王勇, 等. 疏松砂岩油藏氟硼酸酸化技术研究与应用[J]. 钻采工艺, 2003, 26(4): 48-49.
- [5] 杨荣. 高温碳酸盐岩储层酸化稠化自生酸液体系研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [6] 李小刚, 朱静怡, 刘紫薇, 等. 自生酸酸液体系研究进展及展望[J]. 特种油气藏, 2022, 29(6): 1-10.
- [7] Kunze K R, Shaughnessy C M. Acidizing sandstone formations with fluoboric acid[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1983, 23(1): 65-72.
- [8] 王强. 高孔高渗砂岩油藏氟硼酸深部酸化技术研究及现场应用[D]. 成都: 西南石油学院, 2003.
- [9] Templeton C C, Richardson E A, Karnes G T, et al. Self-generating mud acid[J]. Journal of Petroleum Technology, 1975, 27(10): 1199-1203.
- [10] Leschi P, Demarthon G, Davidson E, et al. Delayed-release acid system for cleanup of al khali horizontal openhole drains[C]. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, OnePetro, 2006.
- [11] Al-Otaibi M B, Al-Moajil A M, Nasr-El-Din H A. In-situ acid system to clean up drill-in fluid damage in high-temperature gas wells[C]. IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2006.
- [12] 周志凌, 杨兆中, 张浩, 等. 一种自生土酸、其制备方法及其应用: CN105602538A[P]. 2024-08-11.
- [13] 李成勇, 周珺, 李瑶, 等. 一种高粘低酸岩反应速率的稠化自生酸: CN111500276A[P]. 2024-08-11.
- [14] 徐志鹏, 夏亚文, 苏徐航, 等. 碳酸盐岩高温储层自生酸体系研发与评价[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2344-2347.
- [15] 徐太平, 李栓, 陈丽, 等. 环保型储层改造液研究及现场应用[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(3): 5-9.
- [16] 安娜, 罗攀登, 李永寿, 等. 碳酸盐岩储层深度酸压用固体颗粒酸的研制[J]. 石油钻探技术, 2020, 48(2): 93-97. ■
- [11] 冯军强, 张凌云. 冷冻法硝酸磷肥技术在贵州芭田的实施[Z]. 第二十三届全国磷复肥行业年会论文集. 北京, 2016: 262-269.
- [12] 吴俊虎, 王波, 李相桥, 等. 响应曲面法优化硝酸磷体系深度脱钙工艺研究[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 651-655.
- [13] 贡长生. 加快我国磷系高技术材料的发展[J]. 现代化工, 2009, 29(7): 1-7.
- [14] 赵宇光, 姜启川, 任露泉, 等. Fe-C-Ti-Mn 合金系中 TiC 原位生成反应的热力学分析[J]. 吉林大学学报(工学版), 2004, 34(1): 1-6.
- [15] 赵中伟, 刘旭恒. Li-Fe-P-H₂O 系热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1257-1263.
- [16] 何利华, 赵中伟, 刘旭恒, 等. 室温下 Li-Fe(II)-P-H₂O 体系共沉淀制备 LiFePO₄ 的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1766-1770.
- [17] La Iglesia A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units[J]. Estudios Geologicos, 2009, 65(2): 109.
- [18] Longfei M, Song L, Yunlong C. Effects of different ligands value on the synthesis of FePO₄ precursor[J]. Materials Science Forum, 2015, 809/810: 267-271.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Ma Y, Shen W, Yao Y. Preparation of nanoscale iron(III) phosphate by using ferro-phosphorus as raw material[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 252(2): 022032.
- [22] 苏晓飞, 张校刚. 水热法制备 LiFePO₄ 正极材料[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1090-1099.
- [23] 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.
- [24] 阮恒, 易均辉, 龚福忠. 圆片状磷酸铁的制备及热分解动力学研究[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(7): 25-28, 4.
- [25] 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.
- [26] 姚耀春, 鲁劲华, 马毅, 等. 用铁粉制备电池级材料磷酸铁的试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 140-144. ■

(上接第 295 页)