



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110894066 A

(43)申请公布日 2020.03.20

(21)申请号 201911416764.8

(22)申请日 2019.12.31

(71)申请人 瓮福(集团)有限责任公司

地址 550500 贵州省黔南布依族苗族自治州福泉市马场坪镇迎宾路1号瓮福集团

(72)发明人 郭举 刘美霞 隋岩峰 杨帆

史连军 刘松林 杨毅 尹健

廖高健

(74)专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务

所 52106

代理人 王蕊

(51)Int.Cl.

C01B 25/37(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法

(57)摘要

本发明公开了一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,它是采用水热法技术,以钛白渣、磷酸、氨水为原料,在特定反应条件下制备片状磷酸铁。本发明的方法主要包括两方面内容:一是钛白渣除杂精制高纯硫酸亚铁,二是由硫酸亚铁采用水热法制备片状磷酸铁。本发明通过原料预处理将钛白渣净化除杂得到高纯硫酸亚铁,然后和磷酸、氨水等在水热条件下反应制备磷酸铁,变废为宝,不仅解决了传统钛白粉生产企业固废处理难的环保问题,还得到了经济价值高的磷酸铁产品,因此本发明所述技术具有绿色、环保、低成本等优势,具有极大的工业应用价值。

1. 一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,其特征是此制备方法分为5个工艺步骤:分别为

①原料预处理:指的是将钛白渣进行精制提纯,通过加入沉淀剂在一定条件下使得杂质元素沉淀脱除;

②反应:将精制后的硫酸亚铁与磷酸按物质的量比为1:1.2加至水热反应釜中,然后加入亚铁离子氧化成三价铁离子所需理论质量110%的双氧水,在120-180℃水热条件下反应6-10h,反应过程中利用氨水和磷酸调节反应溶液pH为2.2-2.6;

③过滤洗涤:将反应结束后的溶液静置一段时间,待分层后抽滤并用滤液量10倍的洗水对滤饼进行洗涤;

④干燥:在95℃下烘干4h;

⑤脱水:在550℃下脱水2h,得到磷酸铁产品。

2. 按照权利要求1所述的一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,其特征是:①原料预处理步骤中,钛白渣除杂精制所用的沉淀剂是一种配制的复合沉淀剂,该复合沉淀剂为氟化铵与还原铁粉的混合物,复合沉淀剂质量配比为 $m_{\text{氟化铵}}:m_{\text{还原铁粉}}=3.6:1$ 。

3. 按照权利要求1所述的一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,其特征是:①原料预处理步骤中,控制除杂精制工艺条件为:反应温度60℃、反应时间2h、沉淀剂用量为钛白渣处理量的2.67%、反应液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.37mol/L、搅拌速度为300转/分钟。

4. 按照权利要求1所述的一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,其特征是:①原料预处理步骤中,除杂精制反应结束后过滤,并用滤饼质量三倍的去离子水洗涤,在75℃下烘3h得到高纯硫酸亚铁。

5. 按照权利要求1所述的一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,其特征是:反应时磷酸溶液浓度为20-30%,硫酸亚铁溶液浓度为1-5%。

## 一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料化工领域,具体涉及到一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法。

### [0002] 背景技术

钛白渣指的是硫酸法钛白粉生产工艺在生产过程中产生的固废副产物,主要成分为硫酸亚铁,根据生产原料及工艺不同,杂质含量略有区别。我国是钛白粉生产大国,大部分采用硫酸法生产工艺,产生大量钛白渣固废,因其杂质含量高、利用价值低,目前仅有少部分用于饲料添加剂、净水剂等的生产,大部分钛白渣无法直接利用,多采用堆存方式处理,造成了严重的安全环保隐患,阻碍了钛白粉生产企业的可持续性发展。

[0003] 近年来有学者研究发现加入沉淀剂,采用沉淀法除杂工艺可将钛白渣中的大部分杂质离子除去,精制得到高纯硫酸亚铁。高纯硫酸亚铁是制备磷酸铁的主要原材料。随着我国新能源汽车的发展,对磷酸铁的需求越来越大,而钛白渣能提供廉价的铁源,因此将钛白渣精制并进而制备成磷酸铁将会具有显著的成本优势,是钛白渣利用的一条新的途径。

[0004] 现有钛白渣提纯技术主要包括结晶法、沉淀法和吸附法等。结晶法指的是将钛白废渣与水按一定比例重新混溶,在一定条件下利用溶解度差异而分离提纯制备电池级硫酸亚铁,此法存在能耗高,收率低以及母液处理难等缺点;沉淀法指的是添加沉淀剂将废渣中的杂质离子以沉淀的形式去除,从而提纯制备电池级硫酸亚铁,此法具有处理成本低、工艺流程短、操作方便等优点,缺点是除杂剂的合理选择及工艺参数的控制;吸附法指的是通过形成溶胶或胶团离子,利用其电吸附性除去杂质离子的方法,此法存在工业化应用困难,除杂效果稳定性差等缺点。因而需要对钛白渣沉淀除杂技术进行深入研究获得高纯硫酸亚铁。

[0005] 目前国内外生产磷酸铁的所需的铁源主要有铁粉以及各种铁盐,如硫酸铁盐、硝酸铁等。硫酸亚铁因其价格低廉、来源广泛同时对环境污染小成为了制备磷酸铁的主要铁源。现有磷酸铁制备工艺主要有水热法、液相沉淀法、溶胶-凝胶法等。与其它方法相比,水热法可以有效控制晶体生长过程,从而使得产品形貌一致性好、分散均匀,因此常被用来制备特殊形貌的磷酸铁产品。特殊形貌的磷酸铁如球形、棒状等可以用来作为特定领域的功能材料,提高材料性能,如催化剂等。因此特殊形貌的磷酸铁具有较大的市场需求。

### [0006] 发明内容:

本发明要解决的技术问题在于提供一种由钛白渣制备片状磷酸铁的工艺,既解决现有钛白渣固废处理难题,又创造一定的经济效益。

[0007] 一种由钛白渣制备片状磷酸铁的方法,此制备方法分为5个工艺步骤:分别为

①原料预处理:指的是将钛白渣进行精制提纯,通过加入沉淀剂在一定条件下使得杂质元素(如镁、钛等)沉淀脱除;

②反应:将精制后的硫酸亚铁与磷酸按物质的量比为1:1.2加至水热反应釜中,然后加入亚铁离子氧化成三价铁离子所需理论质量110%的双氧水,在120-180℃水热条件下反应6-10h,反应过程中利用氨水和磷酸调节反应溶液pH为2.2-2.6;

③过滤洗涤:将反应结束后的溶液静置一段时间,待分层后抽滤并用滤液量10倍的洗

水对滤饼进行洗涤；

④干燥：在95℃下烘干4h；

⑤脱水：在550℃下脱水2h，得到磷酸铁产品。

[0008] 上述方法中，在①原料预处理步骤中，钛白渣除杂精制所用的沉淀剂是一种配制的复合沉淀剂，该复合沉淀剂为氟化铵与还原铁粉的混合物，复合沉淀剂质量配比为 $m_{\text{氟化铵}}:m_{\text{还原铁粉}}=3.6:1$ 。

[0009] 上述方法中，在①原料预处理步骤中，控制除杂精制工艺条件为：反应温度60℃、反应时间2h、沉淀剂用量为钛白渣处理量的2.67%（质量分数）、反应液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.37mol/L、搅拌速度为300转/分钟。

[0010] 上述方法中，在①原料预处理步骤中，除杂精制反应结束后过滤，并用滤饼质量三倍的去离子水洗涤，在75℃下烘3h得到高纯硫酸亚铁。

[0011] 上述方法中，反应时磷酸溶液浓度为20-30%，硫酸亚铁溶液浓度为1-5%。

[0012] 本发明采用水热法技术，以钛白渣、磷酸、氨水为原料，在特定反应条件下制备片状磷酸铁。其中钛白渣是硫酸法钛白粉生产工艺的副产物，主要成分是硫酸亚铁，通过原料预处理将钛白渣净化除杂得到高纯硫酸亚铁，然后和磷酸、氨水等在水热条件下反应制备磷酸铁，变废为宝，不仅解决了传统钛白粉生产企业固废处理难的环保问题，还得到了经济价值高的磷酸铁产品，因此本发明所述技术具有绿色、环保、低成本等优势，具有极大的工业应用价值。

## 附图说明

[0013] 图1是本发明实施例1的产品磷酸铁SEM形貌图；

图2是本发明实施例2的产品磷酸铁SEM形貌图。

## 具体实施方式

### [0014] 实施例1

取1 kg钛白渣，加入去离子水配制成钛白渣水溶液。加入由氟化铵与还原铁粉混合配制的复合沉淀剂，其质量配比为 $m_{\text{氟化铵}}:m_{\text{还原铁粉}}=3.6:1$ 。控制除杂工艺条件为：反应温度60℃、反应时间2h、沉淀剂用量为钛白渣处理量的2.67%（质量分数）、反应液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.37mol/L、搅拌速度为300转/分钟。反应结束后过滤，并用滤饼质量三倍的去离子水洗涤，在75℃下烘3h得到高纯硫酸亚铁。经检测分析最终制备得到的产品纯度为99.98%。

[0015] 向2L反应釜中加入上述制备的高纯硫酸亚铁50g，质量浓度为20%的磷酸溶液193.4g，加入25%双氧水49.21g，加入去离子水1.5L，混合均匀后用氨水调节溶液pH为2.4，控制反应温度130℃，反应6h后过滤洗涤，滤饼在95℃烘干4h后升温至550℃脱水2h，得到产品磷酸铁。经检测分析，样品成片状形貌。产品图形如图1所示。

### [0016] 实施例2

取1 kg钛白渣，加入去离子水配制成钛白渣水溶液。加入由氟化铵与还原铁粉混合配制的复合沉淀剂，其质量配比为 $m_{\text{氟化铵}}:m_{\text{还原铁粉}}=3.6:1$ 。控制除杂工艺条件为：反应温度60℃、反应时间2h、沉淀剂用量为钛白渣处理量的2.67%（质量分数）、反应液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.37mol/L、搅拌速度为300转/分钟。反应结束后过滤，并用滤饼质量三倍的去离子水洗涤，

在75℃下烘3h得到高纯硫酸亚铁。经检测分析最终制备得到的产品纯度为99.97%。

[0017] 向2L反应釜中加入上述制备的高纯硫酸亚铁50g,质量浓度为30%的磷酸溶液128.9g,加入25%双氧水49.21g,加入去离子水1.5L,混合均匀后用氨水调节溶液pH为2.6,控制反应温度180℃,反应10h后过滤洗涤,滤饼在95℃烘干4h后升温至550℃脱水2h,得到产品磷酸铁。经检测分析,样品成片状形貌。产品图形如图2所示。

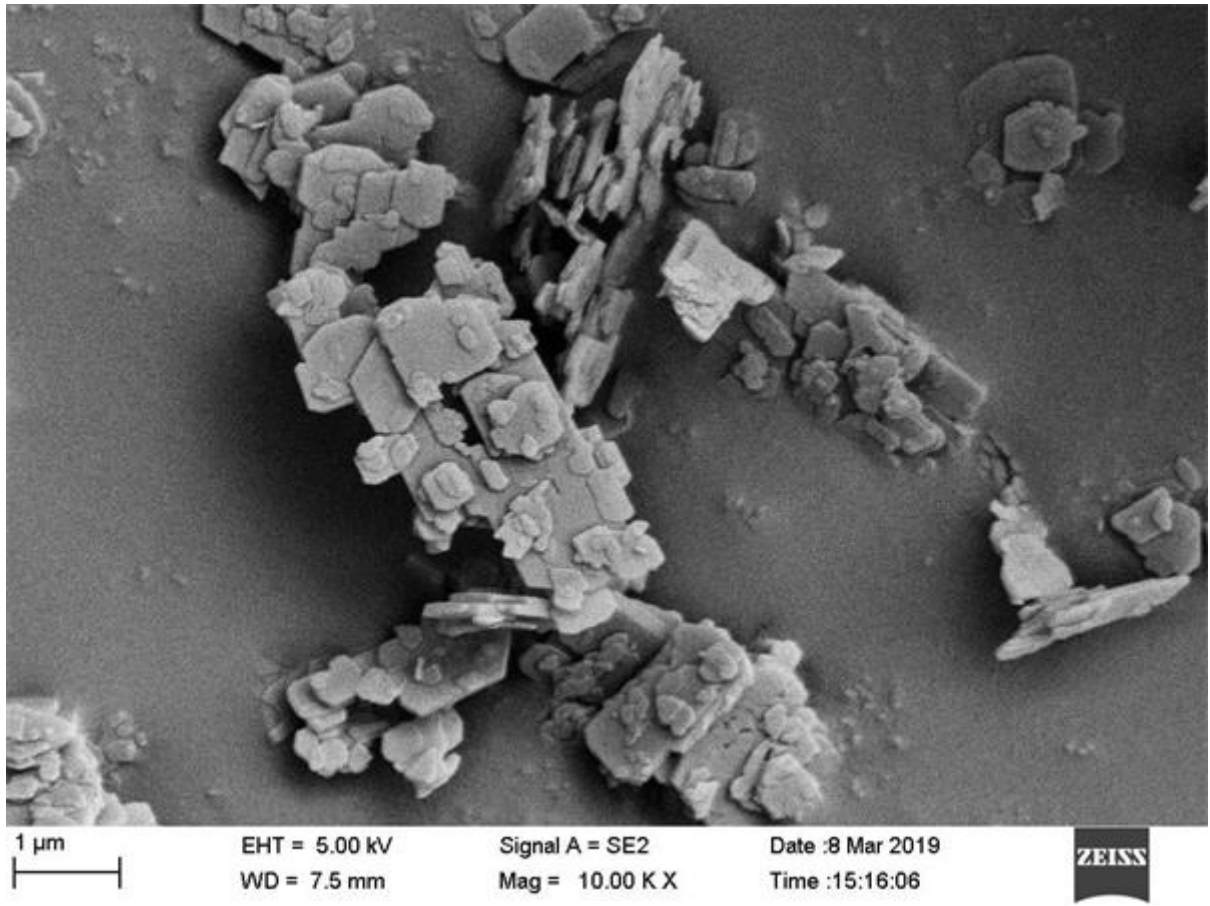


图1

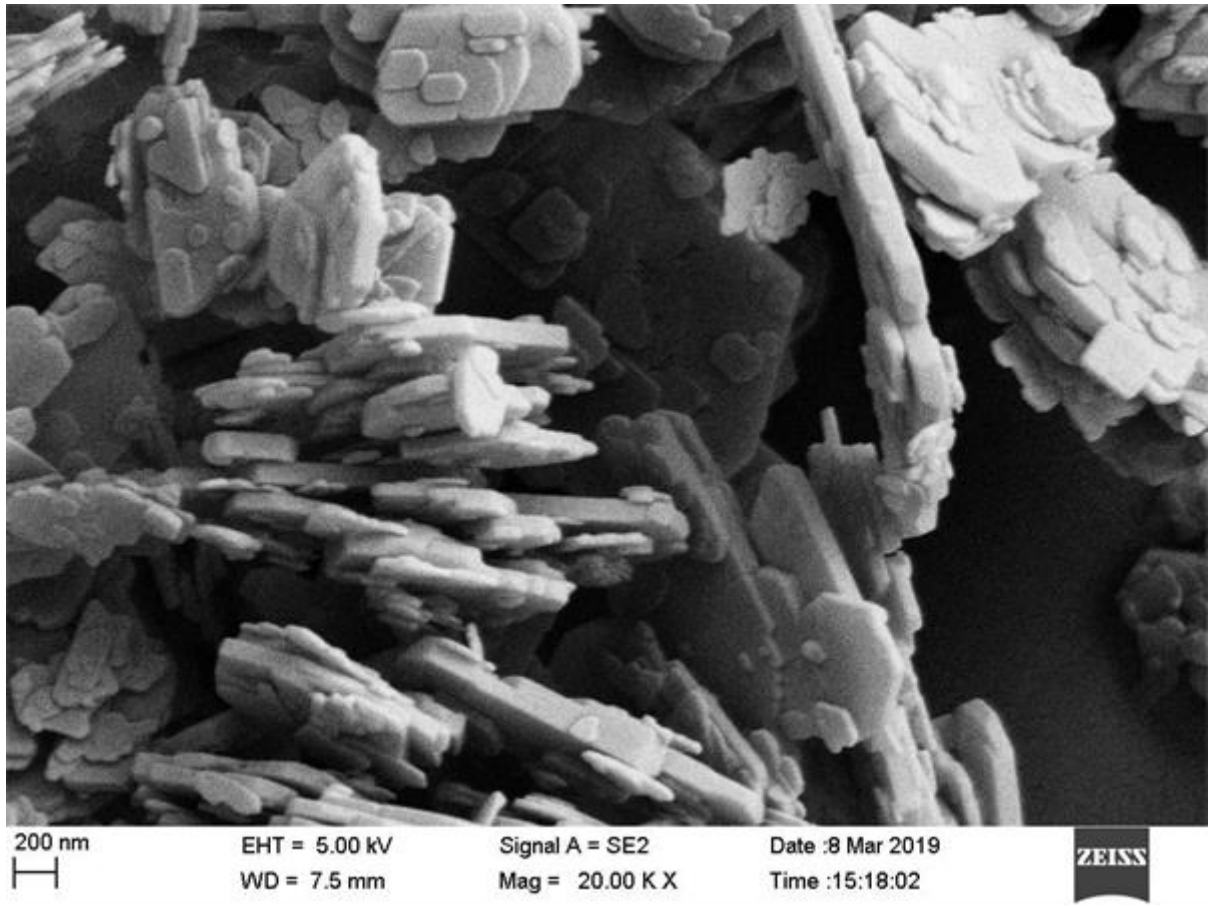


图2