

文章编号: 1003-9015(2024)05-0762-08

农药氟虫腈与钛白粉副产盐资源化生产电池用磷酸铁工艺

周哲^{1,3}, 崔咪芬^{1,3}, 陈献^{1,3}, 于瑞兵¹, 徐希化^{1,3}, 齐敏³, 汤吉海^{1,2}, 乔旭^{1,2}

(1. 南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 211816;

2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211816;

3. 南京资环工程技术研究院有限公司, 江苏 南京 211599)

摘要: 针对农药氟虫腈与钛白粉生产过程中副产盐的处置难题, 提出以副产磷酸钠为磷源, 以副产硫酸亚铁为铁源, 制备电池级磷酸铁的工艺路线。采用连续催化氧化的方法将磷酸钠废盐中的亚硫酸钠氧化为硫酸钠, 副产硫酸亚铁经过除杂后, 用双氧水将硫酸亚铁氧化为硫酸铁, 再与上述的磷酸钠反应得到磷酸铁。结果表明: 亚硫酸钠的氧化率接近 100%; 副产硫酸亚铁经化学除杂和水解除杂后, 杂质镁、锰、钛的质量分数分别降低至 80 mg·kg⁻¹ 以下, 杂质铝则被完全去除; 除杂后的硫酸亚铁溶液经双氧水氧化后, 硫酸亚铁的氧化率达到 100%; 制备得到的二水合磷酸铁的各项指标均满足标准 HG/T 4701-2021《电池用磷酸铁》的要求。

关键词: 氟虫腈; 废盐; 钛白粉; 硫酸亚铁; 磷酸铁; 资源化

中图分类号: TQ138.11

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2024.05.008

Production of iron phosphate for batteries using by-product salts from pesticide fipronil and titanium dioxide

ZHOU Zhe^{1,3}, CUI Mifen^{1,3}, CHEN Xian^{1,3}, YU Ruibing¹, XU Xihua^{1,3}, QI Min³,
TANG Jihai^{1,2}, QIAO Xu^{1,2}

(1. College of Chemistry Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University,
Nanjing 211816, China;

3. Nanjing Resources and Environment Engineering Technology Research Institute Co. Ltd., Nanjing 211599, China)

Abstract: In response to the challenge of disposing by-product salts during pesticide fipronil and titanium dioxide production processes, a process to synthesis battery grade iron phosphate was proposed utilizing by-product sodium phosphate as the phosphorus source and by-product ferrous sulfate as the iron source. Sodium sulfite in sodium phosphate wastes was oxidized to sodium sulfate through a continuous catalytic oxidation method. The purified ferrous sulfate was oxidized to ferric sulfate by hydrogen peroxide, and then reacted with the aforementioned sodium phosphate to yield iron phosphate. The results show that the oxidation rate of sodium sulfite is close to 100%. After chemical purification and hydrolytic purification, the mass fraction of impurities such as magnesium, manganese, and titanium in the by-product ferrous sulfate was reduced to below 80 mg·kg⁻¹, and the impurity aluminum was completely removed. Various indicators of the prepared dihydrate iron phosphate meet the requirements outlined in the standard HG/T 4701-2021 "Iron phosphate for batteries".

Key words: fipronil; waste salt; titanium dioxide; ferrous sulfate; iron phosphate; resource utilization

收稿日期: 2023-10-28; 修订日期: 2024-02-03。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1905804); 江苏省重点研发计划重大科技示范项目(BE2021710); 南京工业大学“揭榜挂帅”项目。

作者简介: 周哲(1988-), 男, 江苏宜兴人, 南京资环工程技术研究院工程师, 南京工业大学博士生。通信联系人: 乔旭, E-mail: qct@njtech.edu.cn

引用本文: 周哲, 崔咪芬, 陈献, 于瑞兵, 徐希化, 齐敏, 汤吉海, 乔旭. 农药氟虫腈与钛白粉副产盐资源化生产电池用磷酸铁工艺 [J]. 高校化学工程学报, 2024, 38(5): 762-769.

Citation: ZHOU Zhe, CUI Mifen, CHEN Xian, YU Ruibing, XU Xihua, QI Min, TANG Jihai, QIAO Xu. Production of iron phosphate for batteries using by-product salts from pesticide fipronil and titanium dioxide [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2024, 38(5): 762-769.

1 前 言

随着我国工业产品产量的飞跃增长，工业生产过程中产生的固体废物总量也呈逐年上升趋势^[1]。2022 年，全国危险废物年排放量在 10 t 及以上的单位申报的危险废物总量约 10⁸ t^[2]。氟虫腈作为一种广谱性杀虫剂^[3]，年产量达 5×10⁴ t，在生产过程中，每生产 1 t 产品即产生 1 t 废盐，该废盐处置难度大、成本高，严重制约了农药行业可持续发展^[4-5]。钛白粉被认为是当今世界性能最佳的白色颜料，广泛应用于涂料、塑料、造纸、印染、橡胶等行业。2023 年我国采用硫酸法生产的钛白粉达 3.468×10⁶ t^[6]，每生产 1 t 钛白粉会副产 3~4 t 七水硫酸亚铁，年副产量超过 10⁷ t^[7-8]。由于其含杂质种类多，除了少量被用作净水剂和颜料生产外，绝大部分被当作固废堆积处置，甚至有部分随水域排放^[9-10]。工业固体废物是放错位置的资源，将其中有价值的成分回收循环利用，既能消除固体废物造成的环境污染和安全隐患，又可以减少天然资源的开发利用，将是新的经济增长点。

氟虫腈副产盐成分复杂，含有亚硫酸钠、磷酸钠、溴化钠等多种无机盐。目前，国内外尚无针对该类废盐资源化利用的研究。对于副产混盐的资源化回收，通常利用不同盐分溶解度的差异，进行重结晶分离提纯^[11-12]，但该方法不适用于氟虫腈废盐的处理。随着我国新能源汽车产业飞速发展，动力电池使用量激增，磷酸铁是磷酸铁锂的重要前驱体，以副产硫酸亚铁为铁源制备电池级磷酸铁成为研究热点。通过对副产硫酸亚铁除杂净化，再将其与磷酸或磷酸盐反应制备得到磷酸铁^[13-15]。但随着全球磷资源的日益消耗，采用工业化学品为磷源来制备磷酸铁将会面临原料枯竭、成本上涨等问题^[16]。

本研究以氟虫腈废盐中的磷酸钠为磷源、钛白粉副产硫酸亚铁为铁源，通过氧化、除杂、复分解反应等工艺步骤，制备电池级磷酸铁，开拓一条跨产业的工业固体废物高附加值利用途径。

2 实 验

2.1 实验材料

所用试剂均为分析纯，碘、硫代硫酸钠、喹啉、钼酸钠、柠檬酸、丙酮、双氧水、可溶性淀粉、磷酸，购自国药集团化学试剂有限公司；高锰酸钾、盐酸、硫酸、硝酸购自上海凌峰化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。催化剂(型号 CY-B)为本实验室自制金属氧化物固体酸催化剂。高纯氧气购自南京特种气体厂股份有限公司。氟虫腈废盐由安徽某农药企业提供，其中主要无机盐质量分数 *w* 见表 1。钛白粉副产七水硫酸亚铁由安徽某钛白粉企业提供，其质量分数为 93.7%，所含杂质离子质量分数见表 2。

表 1 氟虫腈废盐中无机盐组分质量分数

Table 1 Mass fractions of inorganic components in fipronil waste salt

<i>w</i> / %			
Na ₂ SO ₃	Na ₃ PO ₄	NaBr	Na ₂ SO ₄
25.6	23.6	0.3	0.8

表 2 钛白粉副产硫酸亚铁中杂质离子质量分数

Table 2 Mass fractions of impurity ions in by-product ferrous sulfate of titanium dioxide

<i>w</i> / %			
Mg	Mn	Ti	Al
0.4561	0.149 0	0.351 9	0.011 9

2.2 实验方法

首先将氟虫腈废盐中的亚硫酸钠氧化为硫酸钠，再对硫酸亚铁进行除杂净化，然后将除杂后的硫酸亚铁氧化为硫酸铁，最后将其与经氧化后的氟虫腈废盐溶液反应生成磷酸铁样品，工艺流程简图如图 1 所示。

2.2.1 氟虫腈废盐中亚硫酸钠的催化氧化

用去离子水溶解氟虫腈废盐，过滤去除不溶物，得到质量分数为 10.7% 的磷酸钠废盐溶液。向带有外环流管的反应器中加入一定量的催化剂和 130 mL 废盐溶液，氧气从反应器底部通入，使催化剂在反应器中呈现向上悬浮状态，上浮到溢流口进入外环流管内进行液固沉降分离，催化剂返回到反应器内，反应液则离开反应器，同时在反应器内通入新鲜废盐溶液，间隔一定时间取样分析反应器出口液体中

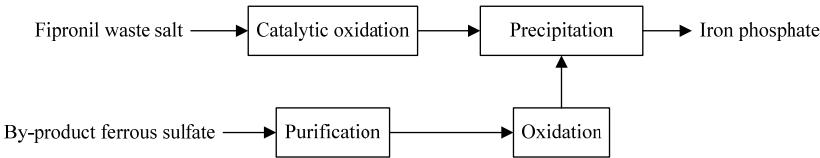
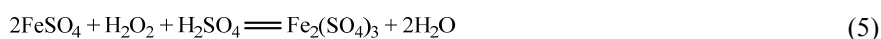
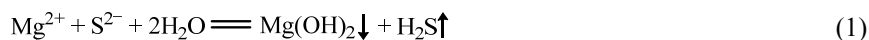


图 1 磷酸铁制备工艺流程
Fig.1 Process flow chart for the preparation of iron phosphate

Na_2SO_3 的质量分数。催化氧化反应装置如图 2 所示。

2.2.2 硫酸亚铁的净化与氧化

由于钛白粉副产硫酸亚铁中含有镁、锰、钛、铝等金属杂质,为避免在磷酸铁制备过程中带入杂质离子而影响磷酸铁的产品指标,故需去除硫酸亚铁中的金属杂质。金属杂质镁、锰通过化学沉淀法去除,在硫酸亚铁溶液中加入硫化钠,溶液中的 Mg^{2+} 在 S^{2-} 的作用下发生水解反应,生成氢氧化镁沉淀,反应方程式见式(1);溶液中的 Mn^{2+} 与 S^{2-} 反应生成硫化锰沉淀,反应方程式见式(2)。在酸性条件下,溶液中的金属杂质钛、铝分别发生水解反应生成偏钛酸和氢氧化铝沉淀而得到去除^[17-18],反应方程式见式(3)、式(4)。副产硫酸亚铁经过除杂后,用双氧水将硫酸亚铁氧化为硫酸铁,反应方程式见式(5)。



(1) 化学沉淀法除杂

用去离子水溶解副产硫酸亚铁,过滤去除不溶物,得到质量分数为 13.3% 的硫酸亚铁溶液,在 25 ℃、搅拌状态下,向溶液中加入一定量质量浓度为 50 g·L⁻¹ 的硫化钠水溶液,反应 1 h 后,静置、过滤,测定滤液中金属离子的质量分数。

(2) 水解除杂

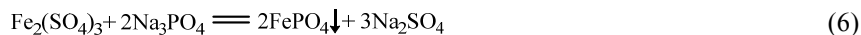
将经硫化钠除杂后的滤液加热至 90 ℃,在不同酸性条件下进行水解反应,反应时间为 3 h,反应结束静置、过滤,测定滤液中金属离子的质量分数。

(3) 氧化

取经除杂净化后的硫酸亚铁溶液,在搅拌状态下滴加浓硫酸,浓硫酸与硫酸亚铁的物质的量比为 0.5(即化学反应计量比),将溶液升温至 40 ℃,向溶液中滴加质量分数为 30% 的双氧水进行氧化反应,双氧水滴加完毕后,继续反应 2 h,反应结束后,分析溶液中硫酸亚铁的质量分数。

2.2.3 磷酸铁的制备

在酸性条件下,硫酸铁与磷酸钠发生复分解反应生成磷酸铁沉淀,反应方程式见式(6)。



取一定量经过除杂、氧化后的硫酸铁溶液,采用浓硫酸调节溶液 pH 至 1.5,在 40 ℃、搅拌状态下,按铁磷物质的量比为 1,向溶液中滴加经氧化处理后的磷酸钠废盐溶液,滴加时间为 1 h,滴加结束后升温至 90 ℃,继续搅拌 1 h 后,冷却、过滤、对滤饼反复研磨、水洗,当滤液中检测不到硫酸根离子时,洗涤结束,对滤饼进行干燥,最终得到磷酸铁样品。

2.3 分析与测试方法

采用碘量法分析亚硫酸钠的含量。采用高锰酸钾滴定法分析七水合硫酸亚铁的含量。采用重铬酸钾滴定法分析磷酸铁中铁含量。采用喹钼柠酮容量法分析磷酸铁中磷含量。

采用美国 PerkinElmer 公司的 Optima 2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析样品中金属离子的含量。采用德国耐驰公司的 STA409 PC 型热重分析仪对磷酸铁进行热分析测试。采用日本理学公司的 SmartLab X 型 X 射线衍射仪(XRD)分析磷酸铁粉末晶体结构。采用英国马尔文公司的 Mastersize 3000 型激光粒度分析仪测定磷酸铁的粒径范围。

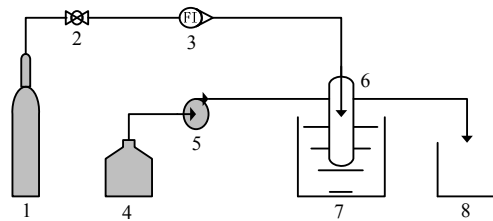


图2 氟虫腈废盐溶液催化氧化反应装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the catalytic oxidation reaction setup for fipronil waste treatments

1. oxygen cylinder 2. needle valve 3. flowmeter
4. waste salt solution tank 5. peristaltic pump 6. reactor
7. thermostatic water bath 8. receiver

3 结果与讨论

3.1 Na_2SO_3 的催化氧化工艺研究

由于磷酸铁的制备过程在酸性条件下进行, 为避免 Na_2SO_3 在酸性条件下分解产生酸性气体 SO_2 , 故先将 Na_2SO_3 氧化为 Na_2SO_4 。

3.1.1 反应温度的影响

催化剂用量为 0.075 g, 是起始反应液中 Na_2SO_3 质量的 0.4%, 氧气流量为 $840 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 废盐溶液进料流量为 $65 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 氧气与 Na_2SO_3 的进料物质的量比为 0.5, 反应达到动态平衡时, Na_2SO_3 的氧化率随反应温度的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着反应温度升高, Na_2SO_3 的氧化率先上升后下降。根据气液反应双膜理论, 在较低反应温度下, 气液相间传质足够大, 此时宏观反应速率受液相反应动力学控制, 因此随着温度升高, 反应动力学常数升高, 宏观反应速率增大, 在相同反应时间内的转化率也随之增大。当反应温度进一步升高时, 液相内的反应速率足够大, 此时宏观反应速率受气液相间的传质速率控制, 而此时氧气在反应液中的溶解度显著降低, 导致相界面处的氧分压急剧下降, 从而导致宏观反应速率下降, 因而出现温度升高、转化率下降的现象。因此适宜的反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19-20]。

3.1.2 氧气与 Na_2SO_3 的进料比的影响

催化剂用量为起始反应液中 Na_2SO_3 质量的 0.4%, 废盐溶液进料流量为 $65 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, 反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 改变氧气的流量, 当反应达到动态平衡时, Na_2SO_3 的氧化率随进料比(氧气与 Na_2SO_3 物质的量比)的变化情况如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Na_2SO_3 的氧化率随进料比的提高而逐步上升, 上升的幅度逐步减小。这主要是由于随着氧气流量的增大, 反应体系中氧浓度升高, 反应平衡右移, 转化率升高 [19-20], 但继续增大氧气流量后, 反应液中的气含率增大, 气液传质效率接近恒定值, 传质对反应速率的影响逐渐变小, 因而 Na_2SO_3 氧化率的上升幅度逐渐减小。因此选定进料比为 5.5。

3.1.3 催化剂用量的影响

反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、废盐溶液进料流量为 $65 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 、进料比为 5.5, 催化剂用量对亚硫酸钠氧化率的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随催化剂用量的增加, Na_2SO_3 的氧化率逐步升高。当催化剂用量为起始反应液中亚硫酸钠质量的 1.2% 时, 亚硫酸钠的氧化率接近 100%, 基本实现了完全氧化。因此, 适宜的催化剂用量为起始反应液中 Na_2SO_3 质量的 1.2%。

3.2 硫酸亚铁的除杂净化

3.2.1 化学沉淀法除杂

在溶液 pH 为 4 时, 硫化钠用量对除杂效果的影响如表 3 所示。从表 3 中结果可以看出, 随着除

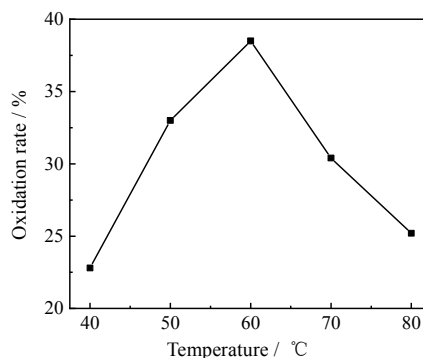


图3 不同反应温度对 Na_2SO_3 氧化率的影响

Fig.3 Effects of reaction temperature on oxidation rate of Na_2SO_3

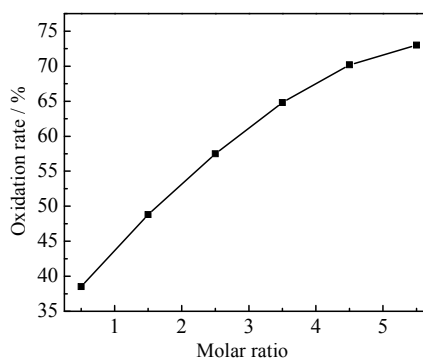


图4 氧气与 Na_2SO_3 进料比对 Na_2SO_3 氧化率的影响

Fig.4 Effects of molar ratios of oxygen to Na_2SO_3 on oxidation rate of Na_2SO_3

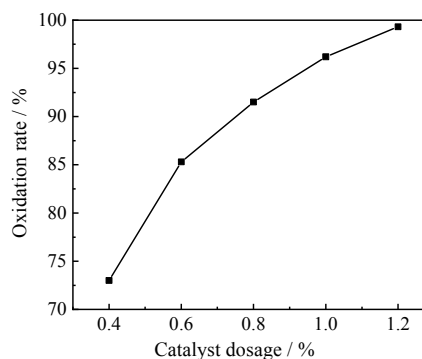


图5 催化剂用量对 Na_2SO_3 氧化率的影响

Fig.5 Effects of catalyst dosage on oxidation rate of Na_2SO_3

表3 硫化钠用量对除杂效果的影响

Na_2S dosage / %	Mg / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Mn / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Ti / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Al / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	3 231	1 238	3 055	88
2	2 755	884	2 977	81
3	1 845	454	2 904	74
4	956	173	2 845	66
5	102	83	2 792	59
6	71	47	2 774	57

杂质硫化钠质量的增加,杂质镁、锰的质量分数显著下降,钛、铝的质量分数下降并不明显。这主要是由于硫化钛、硫化铝在水中的溶度积要大,难以形成沉淀。当硫化钠质量为硫酸亚铁质量的6%时,杂质镁、锰的质量分数均降低至 $80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,镁、锰的去除率分别达到93.0%、85.9%,产生的氢氧化镁、硫化锰沉淀分别占副产硫酸亚铁质量的1.02%、0.2%。

3.2.2 水解除杂

在不同酸性条件下进行水解反应后,溶液中钛、铝离子的质量分数变化如图6所示。从图6可以看出,溶液pH从2升高至5,钛和铝的总去除率呈现先上升后下降的趋势,说明溶液酸性过强或过弱,都对钛和铝的水解有抑制作用。当溶液pH为3时,钛离子质量分数降低至 $25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铝离子质量分数降低至0,钛、铝的去除率分别达到96.8%、100%,产生的偏钛酸、氢氧化铝沉淀分别占副产硫酸亚铁质量的0.7%、0.03%。

3.3 硫酸亚铁的氧化

避免向体系中引入其他杂质,采用清洁氧化剂双氧水(质量分数为30%)在酸性条件下将硫酸亚铁氧化为硫酸铁,反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,分别考察了双氧水用量和滴加速度对硫酸亚铁氧化率的影响。

3.3.1 双氧水用量的影响

双氧水的滴加时间均为60 min,滴加结束后继续反应2 h,硫酸亚铁的氧化率随双氧水用量的变化如图7所示。从图7可以看出,随着双氧水用量的增加,硫酸亚铁的氧化率逐渐上升,当双氧水的加入量为理论所需量的1.25倍,硫酸亚铁的氧化率接近100%。

3.3.2 双氧水加料时间的影响

双氧水用量为理论所需量的1.25倍,以不同的滴加速度滴加,滴加结束后继续反应2 h,硫酸亚铁的氧化率随双氧水滴加时间的变化如图8所示。从图8可以看出,滴加时间越长,硫酸亚铁的氧化率越高,这主要是由于双氧水容易分解,滴加速度过快,双氧水分解量越大,导致其有效利用率降低。

3.4 产物磷酸铁的特征与分析

以氧化后的氟虫腈废盐溶液中的磷酸钠为磷源,以除杂净化-氧化后的硫酸铁溶液为铁源,在硫酸铁与磷酸钠的物质的量比为0.5、反应液pH为1.5、反应温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,制备得到磷酸铁,对产物磷酸铁进行表征与分析。

3.4.1 X射线衍射表征

图9为制备得到的磷酸铁在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧前后的XRD谱图。从图9可以看出,未经高温焙烧的磷酸铁(a)无任何特征峰,表明其为无定形结构^[21]。 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的磷酸铁(b)

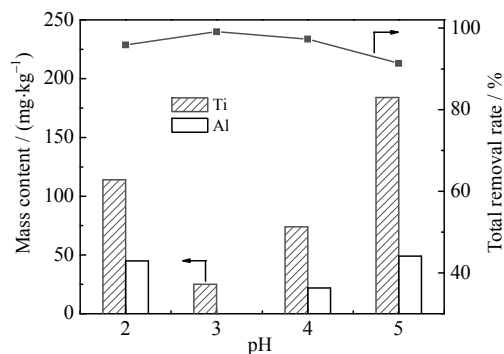


图6 不同pH对钛、铝离子去除效果的影响
Fig.6 Effects of pH values on Ti^{4+} and Al^{3+} removal efficiency

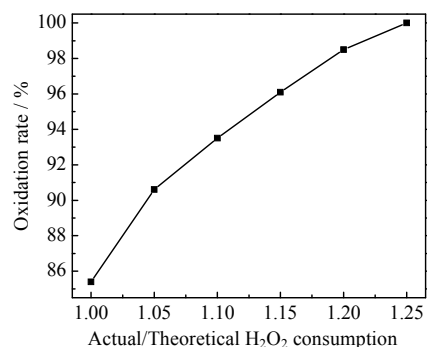


图7 H_2O_2 用量对硫酸亚铁氧化率的影响
Fig.7 Effects of H_2O_2 consumption on oxidation rate of FeSO_4

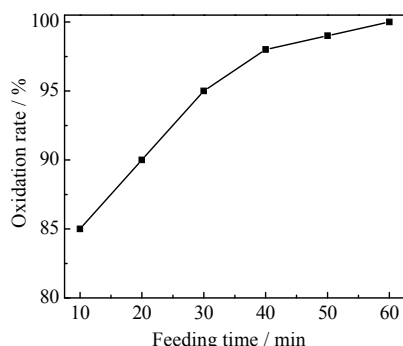


图8 H_2O_2 加料时间对硫酸亚铁氧化率的影响
Fig.8 Effects of H_2O_2 feeding time on oxidation rate of FeSO_4

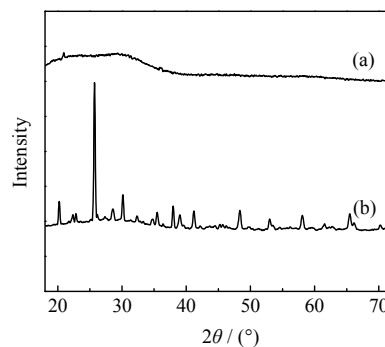


图9 磷酸铁的XRD图
Fig.9 XRD patterns of iron phosphate

谱图与标准谱图(PDF#50-1635)基本一致，衍射峰尖锐清晰、峰宽较窄，表明经过高温焙烧后的磷酸铁晶体结构完整、结晶度较高。

3.4.2 热重-差热分析

制备得到的磷酸铁样品的 TG/DSC 曲线如图 10 所示。由图 10 可以看出，当温度升高至 100 ℃后，磷酸铁样品质量开始有下降，在 175 ℃附近出现一个明显的吸热峰，并伴随着明显的质量损失，说明此峰为失去结晶水的特征峰。整个结晶水脱除过程发生在 100~250 ℃，样品失重为 19.62%，与二水磷酸铁的理论结晶水质量分数 19.29% 相当接近，可认为制备得到的产品为二水合磷酸铁，同时样品的水含量也满足电池用磷酸铁标准^[22]中水含量的指标：19.0%~21.0%。

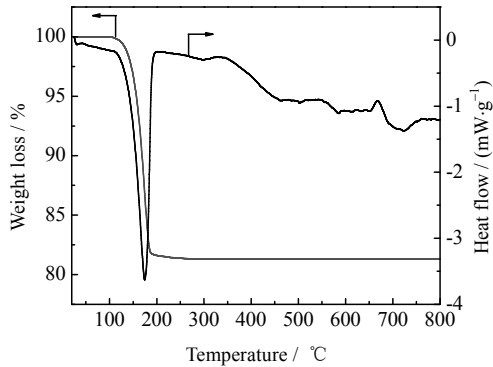


图 10 磷酸铁的 TG-DSC 曲线

Fig.10 TG-DSC curves of iron phosphate

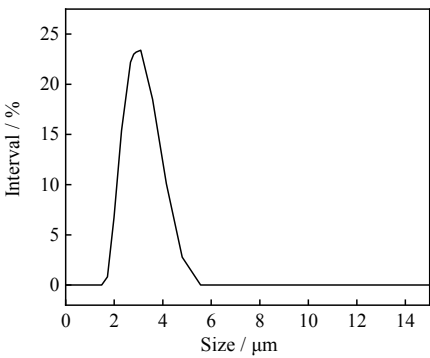


图 11 磷酸铁的粒度分布图

Fig.11 Particle size distribution of iron phosphate

3.4.3 粒度分析

图 11 为磷酸铁样品的粒度分布图。由图 11 可以看出，样品的粒径分布较为均匀，细晶和较大的团聚都比较少，样品粒径主要集中在 2~6 μm，满足电池用磷酸铁粒度技术指标要求。

3.4.4 纯度指标分析

表 4 和 5 对磷酸铁样品中的铁、磷质量分数、铁磷物质的量比 $n(\text{Fe}):n(\text{P})$ 以及杂质质量分数与行业标准《电池用磷酸铁》^[22]中的技术指标进行了比较。从表 4 和 5 中可以看出，样品中铁、磷的质量分数与铁磷比均满足电池用磷酸铁的技术要求，杂质钾、铜、锌、铅、铬均未检出，钙、镁、钠、锰、铝、钛、钴的质量分数均低于标准允许值。说明制备得到的磷酸铁符合电池用磷酸铁的纯度要求。

表 4 磷酸铁的铁、磷质量分数与铁磷比

Table 4 Fe/P mass fractions and mole ratios of iron phosphate			
Iron phosphate	w(Fe) / %	w(P) / %	n(Fe):n(P)
Occupation standard	28.5 to 30.0	16.2 to 17.2	0.96 to 1.02
Self-preparation	29.6	16.3	1.01

表 5 磷酸铁的品质指标

Table 5 Quality indexes of iron phosphate												(w/%)
Iron phosphate	Ca	Mg	Na	K	Cu	Zn	Mn	Al	Ti	Co	Pb	Cr
Occupation standard	≤0.005	≤0.005	≤0.01	≤0.01	≤0.005	≤0.005	≤0.02	≤0.03	≤0.015	≤0.005	≤0.01	≤0.005
Self-preparation	0.002	0.004	0.007	ND	ND	ND	0.01	0.007	0.01	0.001	ND	ND

4 结 论

- (1) 采用催化氧化连续反应工艺，反应温度为 60 ℃，催化剂用量为起始反应液中亚硫酸钠质量的 1.2%，氧气与亚硫酸钠的进料比为 5.5，可使氟虫腈废盐中的亚硫酸钠全部氧化为硫酸钠，从而避免了磷酸铁制备过程中释放酸性气体 SO₂。
- (2) 通过化学沉淀除杂和水解除杂，可使硫酸亚铁溶液中杂质质量分数低于 80 mg·kg⁻¹，避免了杂质离子进入产品磷酸铁中。
- (3) 通过将硫酸亚铁先氧化为硫酸铁，再与废盐中的磷酸钠反应，制备得到的磷酸铁的各项指标均满足标准 HG/T 4701-2021《电池用磷酸铁》中的要求。表明以农药氟虫腈生产过程中产生的废盐为磷源，以硫酸法生产钛白粉过程中副产的硫酸亚铁为铁源，制备电池级磷酸铁，是一条实现跨产业的工业固体废物高附加值利用的可行途径。

(4) 采用本工艺路线生产 1 t 电池级磷酸铁, 氧气、硫化钠、双氧水、浓硫酸的消耗量分别为 1.647、0.06、0.47、0.33 t, 氧气、硫化钠、双氧水、浓硫酸的价格分别按 600、2 500、800、200 元·t⁻¹ 计, 原料消耗费用为 1 580 元, 磷酸铁的价格按 10 000 元·t⁻¹ 计, 则每吨磷酸铁的生产效益为 8 420 元; 同时可利用氟虫腈废盐、副产硫酸亚铁分别为 4.606、1.967 t, 处置费用按 3 000 元·t⁻¹ 计, 节省处置费用 19 719 元, 除杂产生的固体废物为 0.038 t, 副产溴化钠为 0.014 t, 硫酸钠为 2.307 t, 新增固废处置费用为 7 077 元, 则生产 1 t 磷酸铁可产生 12 642 元环境收益, 因此本工艺路线具有显著的环境效益和经济效益, 应用前景十分可观。

参考文献:

- [1] 桑宇, 乔鹏, 薛军. 中国不同区域一般工业固体废物现状及展望 [J]. 现代化工, 2022, 42(10): 11-17.
SANG Y, QIAO P, XUE J. Status and prospect of general industrial solid wastes in China's different regions [J]. **Modern Chemical Industry**, 2022, 42(10): 11-17.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2022 中国生态环境状况公报 [R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2023.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2022 Bulletin of ecological environment of China [R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2023.
- [3] LAO W J. Fiproles as a proxy for ecological risk assessment of mixture of fipronil and its degradates in effluent-dominated surface waters [J]. **Water Research**, 2021, 188: 116510.
- [4] 郝雅琼, 刘宏博, 迭庆杞, 等. 农药行业废盐产生和利用处置现状及对策建议 [J]. 环境工程, 2021, 39(12): 148-152.
HAO Y Q, LIU H B, DIE Q Q, *et al.* Present situation and countermeasures of waste salt production, utilization and disposal in pesticide industry [J]. **Environmental Engineering**, 2021, 39(12): 148-152.
- [5] 迭庆杞, 黄泽春, 杨玉飞, 等. 我国农药工业危险废物产生和污染特性研究 [J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(6): 1266-1272.
DIE Q Q, HUANG Z C, YANG Y F, *et al.* Research on the generation and pollution characteristics of pesticide industrial hazardous wastes in China [J]. **Journal of Environmental Engineering Technology**, 2021, 11(6): 1266-1272.
- [6] 毕胜. 2023 年中国钛白粉行业的现状、未来及发展 [J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 1-3.
BI S. Status, future and development of China's titanium dioxide industry in 2023 [J]. **Iron Steel Vanadium Titanium**, 2024, 45(1): 1-3.
- [7] 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.
- [8] 王和庆, 乐清华, 徐菊美, 等. 溶析结晶法脱除钛白废酸中硫酸亚铁盐的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 697-702.
WANG H Q, LE Q H, XU J M, *et al.* Removal of ferrous sulfate from waste acids of titanium dioxide industry by solvating-out crystallization [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2015, 29(3): 697-702.
- [9] ILIAS M K M, HOSSAIN M S, NGTENI R, *et al.* Environmental remediation potential of ferrous sulfate waste as an eco-friendly coagulant for the removal of NH₃-N and COD from the rubber processing effluent [J]. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 2021, 18(23): 12427.
- [10] GÁZQUEZ M J, CONTRERAS M, PÉREZ-MORENO S M, *et al.* A review of the commercial uses of sulphate minerals from the titanium dioxide pigment industry: The case of Huelva (Spain) [J]. **Minerals**, 2021, 11(6): 575.
- [11] 李宁宇, 孙晓蕾, 邹明璟, 等. 医药副产含磷废盐的提纯研究 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(3): 73-77.
LI N Y, SUN X L, ZOU M J, *et al.* Study on purification of phosphorus waste salt produced by medicine [J]. **Inorganic Chemicals Industry**, 2021, 53(3): 73-77.
- [12] 赖敏明, 徐先宝, 李响. 工业废盐的处理及其资源化研究进展 [J]. 应用化工, 2023, 52(1): 215-218, 222.
LAI M M, XU X B, LI X. Research progress on the treatment and resource utilization of industrial waste salt [J]. **Applied Chemical Industry**, 2023, 52(1): 215-218, 222.
- [13] 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 S F. The study on preparation of battery grade iron phosphate with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.
- [14] 江洋. 钛白副产硫酸亚铁均相沉淀制备电池级磷酸铁 [D]. 长沙: 中南大学, 2022.
JIANG Y. Synthesis of battery-grade iron phosphate by homogeneous precipitation from titanium white waste by-product ferrous sulfate [D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [15] 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 W L, WANG B X, ZHAO Y, *et al.* Synthesis of iron phosphate precursor from by-product ferrous sulfate of titanium dioxide

- [J]. **Nonferrous Metals Engineering**, 2023, 13(7): 61-68.
- [16] SPEARS B M, BROWNLIE W J, CORDELL D, *et al.* Concerns about global phosphorus demand for lithium-iron-phosphate batteries in the light electric vehicle sector [J]. **Communications Materials**, 2022, 3(1): 14.
- [17] DENG L, MA G Q, CHEN Q Y. Preparation of iron phosphate battery materials from industrial ferrous sulfate waste by liquid phase method [J]. **Integrated Ferroelectrics**, 2023, 234(1): 67-78.
- [18] JIANG Y, PENG C H, ZHOU K G, *et al.* Recovery of iron from titanium white waste for the preparation of LiFePO_4 battery [J]. **Journal of Cleaner Production**, 2023, 415: 137817.
- [19] 王诗萌. 亚硫酸钠催化吸收法煤层气脱氧的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
WANG S M. Study on coalbed methane deoxidation through means of the sodium sulfite catalytic absorption [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [20] 马双忱, 范紫瑄, 万忠诚, 等. 高盐水条件下亚硫酸盐氧化特性实验研究 [J]. 化工学报, 2019, 70(5): 1964-1972.
MA S C, FAN Z X, WAN Z C, *et al.* Experimental study on oxidation characteristics of sulfite under high salt water condition [J]. **CIESC Journal**, 2019, 70(5): 1964-1972.
- [21] JIANG D P, ZHANG X J, ZHAO T, *et al.* An improved synthesis of iron phosphate as a precursor to synthesize lithium iron phosphate [J]. **Bulletin of Materials Science**, 2020, 43(1): 50.
- [22] 中华人民共和国工业和信息化部. 电池用磷酸铁: HG/T 4701—2021 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2022.
Ministry of Industry and Information Technology. Iron phosphate for battery materials: HG/T 4701—2021 [S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022.