doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.11.004

# 电渗析法从磷酸铁生产母液中分离杂质金属离子

谭泽[1],王辉[1],黄司平[1],曾德文[2]

(1. 广东光华科技股份有限公司,广东 汕头 515061;
2. 中南大学 化学化工学院,长沙 410083)

**摘要**:以各种回收的资源(磷酸铁锂正极粉、钛白副产品硫酸亚铁等)为原料生产磷酸铁时,产生的磷酸母液会逐渐富集 $Li^{+}$、$Na^{+}$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Al^{3+}$ 等金属离子杂质,需要分离金属离子,以便磷酸回用。采用电渗析法对磷酸母液进行净化除杂,并探索了电流密度对除杂效率的影响。结果表明,在较合理的工艺参数长期运行的条件下,各杂质离子的去除率为(%):$Li^{+}$ 41.18、$Na^{+}$ 54.55、$Ca^{2+}$ 64.29、$Mg^{2+}$ 54.02、$Mn^{2+}$ 35.71、$Ni^{2+}$ 46.38、$Al^{3+}$ 16.67,除杂后的磷酸母液可重新用于磷酸铁的生产,避免了磷资源的损失。电流密度的增加会增加电耗,降低电流效率,而在电解液替换流量与电流量的比相同的条件下,杂质去除率也会降低。较优的运行电流密度为 2 A/dm$^2$。使用阳离子膜面积为 1 dm$^2$ 的电渗析装置时,磷酸铁母液除杂处理量为 52.14 mL/h,阴极液(150 g/L 硫酸溶液)的消耗量为 10.41 mL/h。

**关键词**:电渗析;磷酸铁;母液;除杂

**中图分类号**:TF803.2+5 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)11-0024-06

# Removal of Impurity Metal Ions from Mother Liquor of $FePO_4$ Production by Electrodialysis Method

TAN Ze[1], WANG Hui[1], HUANG Si-ping[1], ZENG De-wen[2]

(1. Guangdong Guanghua Sci-tech Co., Ltd., Shantou 515061, Guandong, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract**: In the process to produce $FePO_4$ which uses recycled resources such as spent $LiFePO_4$ and $Fe_2SO_4$ (byproduct in producing $TiO_2$), the mother liquor will concentrate cationic impurities such as $Li^{+}$, $Na^{+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, and $Al^{3+}$. The impurity ions of mother liquor should be removed so that the phosphoric acid can be reused. Impurities were removed from $FePO_4$ mother liquor by electrodialysis method. Effect of current density on purification efficiency was explored. The results show that removal rate of impure ions is $Li^{+}$ 41.18%, $Na^{+}$ 54.55%, $Ca^{2+}$ 64.29%, $Mg^{2+}$ 54.02%, $Mn^{2+}$ 35.71%, $Ni^{2+}$ 46.38%, and $Al^{3+}$ 16.67% under the condition of long-term operation with reasonable process parameters. After removing the impurities, the mother liquor can be used in producing $FePO_4$ which prevents the loss of phosphorus resources. When the current density rises, the power consumption rises and the current efficiency drops. At the same time, the impurity removal rate drops under the same ratio of replacement amount of flow of electrolyte to current flow. The optimal operating current density is 2 A/dm$^2$. By using the electrodialysis device with cationic membrane area of 1 dm$^2$, the impurity removal capacity of $FePO_4$ mother liquor is 52.14 mL/h and the consumption of cathode liquid (150 g/L sulfuric acid solution) is 10.41 mL/h.

**Key words**: electrodialysis; $FePO_4$; mother liquor; removal of impurity ions

---

**收稿日期**:2022-06-23

**基金项目**:广东省重点领域研发计划项目(2020B090919003)

**作者简介**:谭泽(1971-),男,学士,工程师;**通信作者**:曾德文(1967-),男,博士,教授

随着动力电池的普及与推广使用，磷酸铁锂正极材料的市场需求量大幅度增加。作为生产磷酸铁锂的重要原料，磷酸铁的市场需求也呈迅速上升趋势。为提高铁、磷资源的利用率，减少环境污染，降低生产成本，以各种回收的资源(磷酸铁锂正极粉、钛白副产品硫酸亚铁等)替代纯铁与磷酸作为原料生产磷酸铁，将大大提高铁、磷资源的利用率，减少环境污染，同时降低了磷酸铁的生产成本[1-6]。

但是，使用回收资源作为原料生产磷酸铁时，不可避免地会带入 Li、Na、Ca、Mg、Mn、Ni、Al 等金属杂质，在磷酸(铁)母液循环再利用时，金属杂质将逐渐富集于母液中，从而影响磷酸铁产品的质量。如果不经过处理，这部分母液只能作为废水排放，既增加了废水的处理量，又造成了大量铁、磷资源的浪费。因此，研究磷酸铁母液的除杂回收利用是十分必要的[7]。

膜分离作为一种重要的分离提纯技术，广范应用于各个工业过程中。近年来，有大量关于使用膜分离技术在磷酸净化以及磷酸铁生产中的应用研究报道[8-10]。在膜分离技术中，电渗析法是施加电场驱动离子定向迁移通过具有选择性的离子交换膜，从而实现对电解质溶液的选择性脱除、浓缩及转化。本文针对磷酸铁母液中含量较高的 $Li^{+}$、$Na^{+}$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Al^{3+}$ 杂质，采用电渗析法，在直流电场的驱动下，使杂质阳离子透过阳离子交换膜进入阴极液中，实现磷酸铁母液的净化与回收使用。以处理后的母液所含各项杂质含量作为指标，探索电渗析技术应用于磷酸铁母液净化的可行性。

## 1 试验

### 1.1 试剂与设备

试剂：硫酸(分析纯)。

设备：电渗析装置、直流稳压恒流电源、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

磷酸铁母液中游离磷酸浓度为 150 g/L，主要杂质含量(mg/L)：$Li^{+}$ 3 400、$Na^{+}$ 55、$Ca^{2+}$ 28、$Mg^{2+}$ 87、$Mn^{2+}$ 42、$Ni^{2+}$ 69、$Al^{3+}$ 36、$Fe^{3+}$ 7 000。

### 1.2 试验过程

电渗析法分离磷酸铁母液中金属离子杂质的工作原理如图 1 所示，电渗析装置如图 2 所示，装置连接如图 3 所示。阳/阴极室容积各为 1 000 mL，中间用阳离子交换膜隔开，阳离子交换膜尺寸为 10 cm×10 cm。试验前阳极室内加入 1 000 mL 磷酸铁母液，阳极液循环槽内加入 4 000 mL 磷酸铁母液，开启蠕动泵保持循环槽与阳极室内溶液的循环，阴极室内加入 1 000 mL 浓度为 150 g/L 的硫酸溶液，试验时采用磁力搅拌保证阳/阴极室内溶液的均匀性。电渗析装置阳极连接电源正极，阴极连接电源负极。电源采用直流稳压恒流电源控制电流恒定，连续运行试验分别在电流密度2 与 3 A/dm$^2$ 下进行。通过 ICP-OES 检测磷酸铁母液，以及阳极液与阴极液中 $Li^{+}$、$Na^{+}$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 的含量，计算除杂效率与电流利用效率。

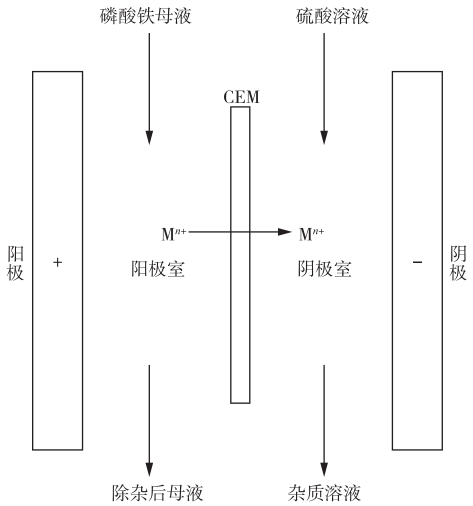


**图 1 阳离子膜的工作原理**

**Fig. 1 Working principle of cation exchange membrane**

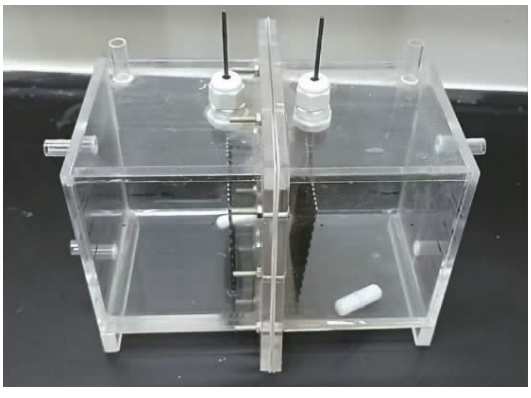

**图 2 电渗析试验装置**

**Fig. 2 Experimental device of electrodialysis**

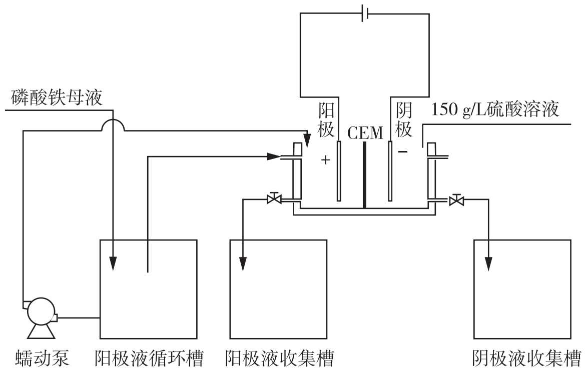


**图 3 电渗析装置连接图**

**Fig. 3 Connection diagram of electrodialysis device**

## 2 结果与讨论

### 2.1 运行参数的确定(电流密度 2 A/dm², 运行 109.5 小时)

试验条件:直流电源输出电流设定 2 A,电流密度 $i=2\ A/dm^2$;阳极室加入 1 000 mL 磷酸铁母液,阳极液循环槽内加入 4 000 mL 磷酸铁母液并开启蠕动泵进行阳极液循环;阴极室内加入 1 000 mL 浓度为 150 g/L 的硫酸溶液,保持电流密度 2 A/dm² 稳定运行 109.5 小时。在运行过程中,每隔 7 至 8 小时取阴极液进行检测分析,结果如图 4、图 5 和图 6 所示。

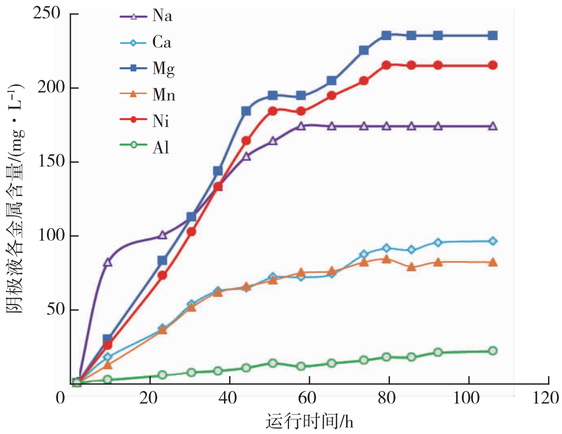


**图 4 阴极液中离子浓度随时间变化的趋势 ($i=2\ A/dm^2$)**

**Fig. 4 Trend of ionic concentration of cathode liquid with time ($i=2\ A/dm^2$)**

由图 4、图 5 和图 6 所示阴极液中各阳离子浓度趋势线可看出,$Li^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$ 杂质离子在运行 50 小时后浓度增加随时间的变化逐渐趋于平缓,并在运行 81.5 小时左右达到最

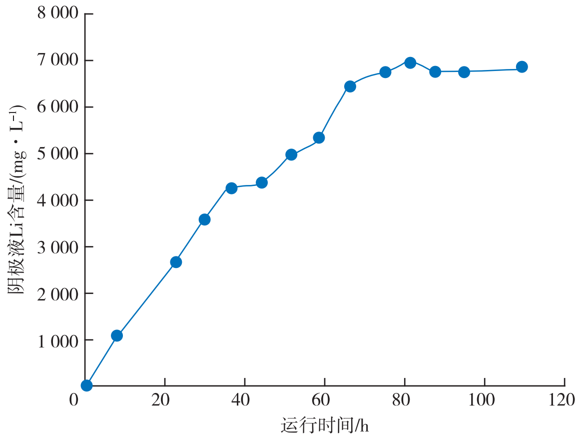


**图 5 阴极液中 $Li^+$ 浓度随时间变化的趋势 ($i=2\ A/dm^2$)**

**Fig. 5 Trend of $Li^+$ concentration of cathode liquid with time ($i=2\ A/dm^2$)**

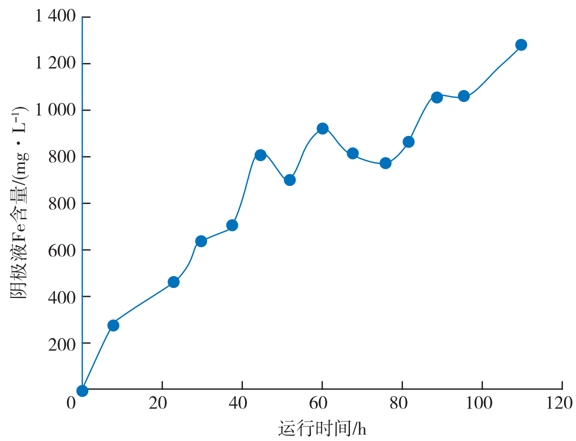


**图 6 阴极液中 $Fe^{3+}$ 浓度变化趋势 ($i=2\ A/dm^2$)**

**Fig. 6 Trend of $Fe^{3+}$ concentration of cathode liquid with time ($i=2\ A/dm^2$)**

高值。趋于平缓的原因主要是随着运行时间的增加,阳极液中各杂质离子的浓度逐渐下降,而阴极液中相应离子的浓度则逐渐增加,阴极液杂质离子浓度随着运行时间的增加逐渐超过阳极液,由浓度差形成了阳离子由阴极液通过离子交换膜进入阳极液的扩散传质,在扩散传质与电迁移传质的共同作用下,阳离子在阴极液与阳极液间逐渐达到传质平衡。

$Fe^{3+}$ 离子在 109.5 小时的运行时间内浓度呈平稳上升趋势,$Fe^{3+}$ 离子浓度变化趋势区别于其他离子的原因主要为阳极液中 $Fe^{3+}$ 离子浓度较高,在试验结束时,仍未达到阳极液与阴极液间的传质平衡。

在此运行条件下,在 81.5 小时阴阳室溶液杂质离子的迁移近似达到平衡,此时该系统阳极磷酸铁

母液除杂处理量为：

$$Q_a = \frac{\text{阳极液总量}}{\text{平衡时间}} = \frac{5000\text{mL}}{81.5\text{h}} = 61.35 \text{ mL/h} \tag{1}$$

阴极液硫酸溶液消耗量为：

$$Q_c = \frac{\text{阴极液总量}}{\text{平衡时间}} = \frac{1000\text{mL}}{81.5\text{h}} = 12.27 \text{ mL/h} \tag{2}$$

以式(1)、(2)的计算结果为依据设计电流密度 $i=2$ A/dm$^2$ 的试验，运行 109.5 小时后的阳极液检测结果如表 1 所示，其中阳离子去除率是指阳极液中各金属阳离子在电渗析处理前后的浓度差值与阳极液中初始浓度的比值。从表 1 数据可看出，$Li^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Ni^{2+}$ 的去除率均达到 40% 以上；$Mn^{2+}$ 的去除率也达到了 38.10%；$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 的去除率分别为 8.33% 与 8.57%。对比各阳离子的去除率可看出，+1、+2 价阳离子的去除率明显高于 +3 价阳离子的去除率。造成这种现象的原因主要是不同价态离子在离子交换膜内的迁移存在差异。根据 BADESA 等[11] 的研究，基于电荷平衡的规律，阳离子价态越高，在传质过程中就需要与越多的离子交换膜的固定基团进行结合，因此受到离子交换膜固定基团的限制就越大，越不利于其在离子交换膜内的迁移。

**表 1　运行 109.5 小时后阳极液杂质浓度变化($i=2$ A/dm$^2$)**

**Table 1　Impurities concentration in anode liquid after running 109.5 hours($i=2$ A/dm$^2$)**

| 项目 | $Li^+$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Fe^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 初始阳极液(磷酸铁母液)/(mg·L$^{-1}$) | 3 400 | 55 | 28 | 87 | 42 | 69 | 36 | 7 000 |
| 运行 109.5 小时后阳极液/(mg·L$^{-1}$) | 1 900 | 20 | 9 | 36 | 26 | 25 | 33 | 6 400 |
| 阳离子去除率/% | 44.12 | 63.64 | 67.86 | 58.62 | 38.10 | 63.77 | 8.33 | 8.57 |

## 2.2　连续稳定运行试验

### 2.2.1　电流密度 2 A/dm$^2$ 运行试验(运行 280 小时)

根据上述试验的数据连续运行，直流电源输出电流设定 2 A，电流密度为 2 A/dm$^2$，初始阳极液为 5 000 mL 磷酸铁母液(1 000 mL 阳极室内与 4 000 mL外循环液)，初始阴极液为 1 000 mL 浓度为 150 g/L 的硫酸溶液，运行过程中保持电流密度 2 A/dm$^2$ 稳定不变。

考虑到在运行第 50 小时起阴极液中金属阳离子浓度变化趋势逐渐趋于平缓，连续长时间运行时阳离子在阳极与阴极间的阳离子传质速率对比 2.1 节参数试验中的数据将有所下降。因此，阳极液处理量与阴极液消耗量以式(1)与式(2)计算所得到的数据的 85% 作为连续运行的参数。为方便操作，以 14.5 小时为周期，每周期取走 756 mL(即 52.14 mL/h)阳极液，同时补加相应体积的磷酸铁母液至阳极液循环系统中；每周期取走 151 mL(即 10.41 mL/h)阴极液，同时补加相应体积的浓度为 150 g/L 的硫酸溶液至阴极室中。运行 280 小时后，将取出的阳极液与阴极液分别混合后取样送检，分析结果如表 2 所示。

**表 2　运行 280 小时的数据($i=2$ A/dm$^2$)**

Table 2　Data of operation 280 hours($i=2$ A/dm$^2$)

| 项目 | $Li^+$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Fe^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 初始阳极液(磷酸铁母液)/(mg·L$^{-1}$) | 3 400 | 55 | 28 | 87 | 42 | 69 | 36 | 7 000 |
| 运行 280 小时阳极液/(mg·L$^{-1}$) | 2 000 | 25 | 10 | 40 | 27 | 37 | 30 | 6 500 |
| 运行 280 小时阴极液/(mg·L$^{-1}$) | 7 000 | 150 | 90 | 200 | 70 | 160 | 20 | 1 500 |
| 阳离子去除率/% | 41.18 | 54.55 | 64.29 | 54.02 | 35.71 | 46.38 | 16.67 | 7.14 |

结合 2.1 节的数据绘制阳极液中阳离子去除率对比图如图 7 所示，2.2.1 节电流密度 2 A/dm$^2$ 运行试验(运行 280 小时)与 2.1 节参数确认试验(电流密度 2 A/dm$^2$运行 109.5 小时)中各金属阳离子的去除率数据基本吻合。经电渗析处理后的阳极液，阳离子杂质浓度明显降低，可作为磷源返回磷酸铁生产的浸出工序使用。

假设运行时电流组成中迁移金属离子的部分占比为 $\eta$(电流效率)，根据法拉第定律，电源转移的电荷量：

$$q_s = I \times t \tag{3}$$

电渗析过程中，阳离子在电场作用下从阳极液迁移至阴极液的电荷量：

$$q_k = \frac{z_k \times (c_{k0} - c_{k1}) \times Q_a \times t}{M_k} \tag{4}$$

迁移的金属阳离子的总电荷量：

$$q_r = \sum \frac{z_k \times (c_{k0} - c_{k1}) \times Q_a \times t}{M_k} \tag{5}$$

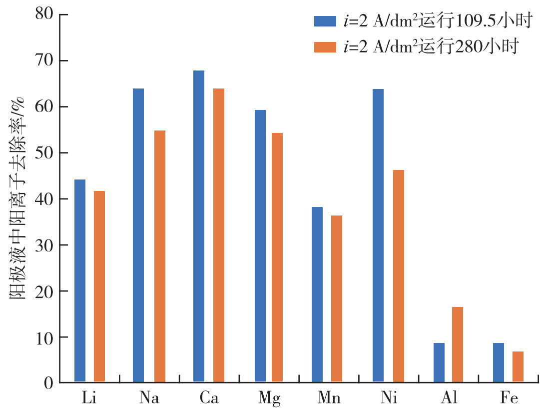


图 7　阳极液中阳离子去除率($i$=2 A/dm²)

Fig. 7　Removal rate of cation in anode liquid($i$=2 A/dm²)

电流效率:

$$\eta = \frac{q_r}{q_s} \times 100\%$$
$$= \sum \frac{z_k \times F \times (c_{k0} - c_{k1}) \times Q_a}{I \times M_k} \times 100\ \% \quad (6)$$

式中,$I$ 为电流(A);$t$ 为运行时间(s);下标 k 指代 $Li^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 离子,$z_k$ 为相应金属离子化合价;$c_{k0}$ 为初始阳极液中相应金属离子浓度(g/L);$c_{k1}$ 为运行结束时阳极液中相应金属离子浓度(g/L);$Q_a$ 为阳极液的处理流量(L/s);$M_k$ 为相应金属离子的摩尔质量(g/mol);F 为法拉第常数,96 485 C/mol。

根据阳极液处理流量 $Q_a$=52.14 mL/h=1.45×$10^{-5}$ L/s,通过式(6)计算出在 $I$=2 A($i$=2 A/dm²)运行 280 小时的电流效率为 16.55%。

2.2.2　运行电流密度 3 A/dm² 试验(运行 300 小时)

将运行电流调整至 3 A,电流密度为 3 A/dm²,由式(6)可看出,假设 $\eta$ 不变,则阳极液处理流量 $Q_a$ 与电流 $I$ 呈正比。因此,当运行电流设定为 3 A 时,$\eta$ 如果恒定不变,则磷酸铁母液的处理量与阴极液的消耗量为运行电流为 2 A 时的 1.5 倍。

根据上述计算得到的数据,调整运行电流为 3 A,每 14.5 小时取走 1 134 mL(即 78.21 mL/h)阳极液,同时补加相应体积的磷酸铁母液至阳极液循环系统中;每 14.5 小时取走 226.5 mL(即 15.62 mL/h)阴极液,同时补加相应体积的浓度为 150 g/L 的硫酸溶液至阴极室中。继续运行 300 小时后,将取出的阳极液与阴极液分别混合后取样送检,分析结果如表 3 所示。

表 3　运行 300 小时的数据($i$=3 A/dm²)

Table 3　Data of operation 300 hours($i$=3 A/dm²)

| 项目 | $Li^+$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Fe^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 初始阳极液(磷酸铁母液)/(mg·L$^{-1}$) | 3 400 | 55 | 28 | 87 | 42 | 69 | 36 | 7 000 |
| 运行 300 小时阳极液/(mg·L$^{-1}$) | 2 600 | 38 | 20 | 58 | 33 | 50 | 32 | 6 500 |
| 运行 300 小时阴极液/(mg·L$^{-1}$) | 4 500 | 82 | 45 | 140 | 49 | 93 | 16 | 2 000 |
| 阳离子去除率/% | 23.53 | 30.91 | 28.57 | 33.33 | 21.43 | 27.54 | 11.11 | 7.14 |

结合 2.2.1 节的数据绘制不同电流密度下运行不同时间的离子迁移率对比图。如图 8 所示,$i$=3 A/dm² 运行时,$Li^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Ni^{2+}$ 的去除率明显低于 $i$=2 A/dm² 运行时的数据。根据阳极液处理流量 $Q_a$=78.21 mL/h=2.17×$10^{-5}$ L/s,通过式(6)计算出在 $I$=3 A($i$=3 A/dm²)运行 300 小时的电流效率为 10.27%,相较于 $i$=2 A/dm² 运行电流效率 16.55% 而言下降了 37.93%。电流效率下降的原因主要是阳极液中除了金属阳离子外,还存在浓度远高于金属阳离子的 $H^+$,在电场的作用下,$H^+$ 会与金属阳离子竞争通过离子交换膜,在电流密度增加时,由于 $H^+$ 电荷数为 1,浓度最高,更多的 $H^+$ 会优先通过离子交换膜,从而影响其他金属阳离子通过离子交换膜,导致电流效率的大幅降低。因此,电流密度 $i$=2 A/dm² 为较优的运行条件。

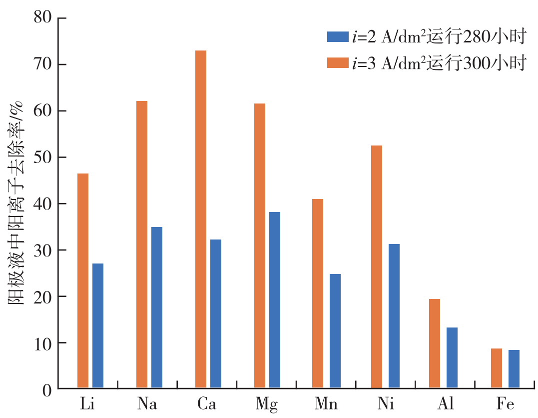


图 8　不同电流密度运行时阳极液中阳离子去除率

Fig. 8　Removal rate of cation in anode liquid running at different current density

## 3　结论

1)电渗析法分离磷酸铁母液中的阳离子杂质运行电流为 2 A,电流密度为 2 A/dm$^2$,运行趋于平衡时,阳极液中各阳离子杂质去除率为(%):Li 41.18、Na 54.55、Mg 54.02、Al 16.67、Ca 64.29、Mn 35.71、Ni 46.38,电流效率为 16.55%,除杂后的溶液可作为磷源返回磷酸铁生产的浸出工序使用。

2)运行电流增加至 3 A 后,电流密度为 3 A/dm$^2$,电流效率为 10.27%,比电流密度为 2 A/dm$^2$的电流效率下降了 37.93%。根据电流密度等比例增加阴、阳极电解液替换量的情况下,阳极液中杂质去除率下降,电耗增加。

3)磷酸铁母液电渗析除杂较优的运行电流密度为 2 A/dm$^2$,阳离子膜面积为 1 dm$^2$的电渗析装置,磷酸铁母液除杂处理量为 52.14 mL/h,阴极液(150 g/L硫酸溶液)的消耗量为 10.41 mL/h。

### 参考文献

[1] 曾诗涵,张继享,吴燕芳,等.退役动力电池磷酸铁锂正极材料的应用现状和回收利用技术[J].再生资源与循环经济,2022,15(3):28-32.
ZENG S H,ZHANG J X,WU Y F,et al. Recovery and reuse of $LiFePO_4$ cathode for spent power batteries[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2022, 15(3):28-32.

[2] 张英杰,许斌,梁风,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收研究现状[J].人工晶体学报,2019,48(5):800-808.
ZHANG Y J, XU B, LIANG F, et al. Review on recycling cathode materials of spent lithium iron phosphate batteries[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019,48(5):800-808.

[3] 伍德佑,刘志强,饶帅,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(10):70-78.
WU D Y,LIU Z Q,RAO S,et al. Research progress in recycling technology of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(10):70-78.

[4] 李化全,张华军,郭传华.利用钛白副产硫酸亚铁制备正极材料磷酸铁锂的研究[J].山东化工,2018,47(4):27-28,34.
LI H Q,ZHANG H J,GUO C H. A study on lithium iron phosphate was prepared by using titanium dioxide as a byproduct of ferrous sulfate [J]. Shandong Chemical Industry,2018,47(4):27-28,34.

[5] 阮恒,易均辉,龚福忠.用钛白副产硫酸亚铁制备纯磷酸铁及其表征[J].化工技术与开发,2012,41(6):10-12.
RUAN H, YI J H, GONG F Z. Preparation and characterization of pure iron phosphate with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate[J]. Technology & Development of Chemical,2012,41(6):10-12.

[6] 郭举.钛白渣提纯制备电池级硫酸亚铁工艺技术研究[J].无机盐工业,2019,51(8):48-51.
GUO J. Study on preparation of battery-grade ferrous sulfate by purification of titanium white slag [J]. Inorganic Chemicals Industry,2019,51(8):48-51.

[7] 中化(浙江)膜产业发展有限公司,湖北云化高科技有限责任公司.一种磷酸铁废水的处理和盐回收系统及其方法:CN114314988A[P].2022-04-12.
Sinochem (Zhejiang) Membrane Industry Development Co., Ltd., Hubei Yunhua Hi-tech Co., Ltd. The invention relates to an iron phosphate wastewater treatment and salt recovery system and a method thereof:CN114314988A[P].2022-04-12.

[8] 郑秀军.膜分离技术在磷酸净化中的应用[J].磷肥与复肥,2020,35(3):22-24.
ZHENG X J. Application of membrane separation technology in WPA purification [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2020,35(3):22-24.

[9] 郭举.膜分离技术处理磷酸铁生产废水实验研究[J].云南化工,2019,46(2):14-17.
GUO J. Experimental study on treatment of wastewater from ferric phosphate production by membrane separation technology[J]. Yunnan Chemical Technology,2019,46(2):14-17.

[10] 刘茂举,龚福忠,铁云飞,等.反渗透膜法处理磷酸铁生产废水的零排放工艺研究[J].无机盐工业,2021,53(8):101-105.
LIU M J,GONG F Z,TIE Y F,et al. Study on reverse osmosis membrane process with zero-discharge for treating of wastewater from iron phosphate production[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(8):101-105.

[11] BADESSA T,SHAPOSHNIK V. The electrodialysis of electrolyte solutions of multi-charged cations [J]. Journal of Membrane Science,2016,498(1):86-93.