

制定《工业羟基氧化铁》团体标准 编制说明

1 任务来源及简要编制过程

1.1 任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2023 年第一批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发（2023）141 号）的要求，将于 2024 年 12 月 31 日前完成《工业羟基氧化铁》团体标准的制定工作。

本标准主要起草单位有：中海油天津化工研究设计院有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司等。

1.2 标准简要编制过程

本标准主要起草单位接到上级部门下达的制定《工业羟基氧化铁》团体标准的计划后，成立了标准起草小组，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向产品生产单位发函，广泛征求对制定标准工作的意见。

2023 年 10 月在线就标准的方案和草案进行了讨论，标准起草小组进行了认真仔细的讨论，并了解相关的实际生产情况，初步确定了标准的框架及内容，提出了工作方案及工作进度。方案会主要讨论内容及形成的结论如下：确认产品晶型主要为 β -FeOOH 且含少量 α -FeOOH 的混合物。目前产品用于新能源电池铁源的产能超过 40 万吨，即作为产品，也作为中间产品直接生产磷酸铁或铁铬液流电池电解液用。少部分作为其他工业用途。确认产品应用范围为：该产品可作为生产磷酸铁锂、铁铬液流电池电解液等产品的铁源，也可用于生产铁系水处理剂以及高效脱硫剂的原料等。外观加上了“块状”的描述。不再定“干燥减量”指标，由铁含量的高低来确定含水率。目前产品含水率在 30%以上；确认杂质指标的具体值。铁含量与亚铁含量测定方法验证按照 GB/T 1621-2023 中的方法是否可行；如果可行，确定取样量与溶样方法。杂质指标确定采用 HG/T 4701-2021 电池用磷酸铁中的杂质测定方法，根据确定的指标确定曲线是否可行，并确认样品前处理方法。产品经鉴定为普通货物，不再提示防腐蚀等要求。确认产品生产工艺流程。

方案会后起草小组确认了产品指标，依据指标确定检测方法和试验要求编制讨论稿，讨论稿定稿后进行试验验证。

2 目的、意义

羟基氧化铁在工业中可用于脱硫，也可以用在磁性材料、催化、颜料、陶瓷、橡胶、重金属脱除、污水处理等方面。羟基氧化铁在一定条件下可转化为氧化铁。各类用途产品产量超过 50 万吨。随着储能、电池等新能源材料的发展，磷酸铁、磷酸铁锂、铁铬液流储能电解液等产品在新能源材料中的占比逐年提升，羟基氧化铁以其低廉的价格、易获得和优异的性能等，逐步成为储能原材料的铁源来源。

羟基氧化铁是有别于氢氧化铁的一种产品类型，羟基氧化铁根据晶型主要可划分为四种同质异构体： α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 δ -FeOOH。工业羟基氧化铁主要为 β 型。与之比较氢氧化铁结构为无定型，生产过滤及洗涤困难，羟基氧化铁有其特定晶型结构，过滤、洗涤都十分便捷。以生产磷酸铁为例，现有制备磷酸铁中的铁源，第一种是采用铁块与磷酸为原料，以双氧水为氧化剂制备磷酸铁，该工艺生产成本低、生产风险大；第二种是采用硫酸亚铁与磷酸一铵为原料，以双氧水为氧化剂，用氨水或氢氧化钠调节 pH 生产，该工艺生产工艺长、氧化剂昂贵、且有副产物硫酸铵或硫酸钠、也会产生大量清洗水，生产成本及人工成本高；第三种为采用铁红和磷酸为原料，直接制备磷酸铁，其中的铁红为高温灼烧生产制得，该原料制备能耗高。羟基氧化铁可以与磷酸直接合成磷酸铁，生产工艺精炼、设备简单、易操作、效率高。

目前没有查阅到相关的行业和国家标准，本标准的制定将为规范羟基氧化铁产品质量、检验方法、包装、运输、贮存等提供指导和依据。制定该产品标准有着积极的社会效益、经济效益和环境效益。综上，急需制定本标准。

3 产品概况

3.1 产品名称：工业羟基氧化铁

3.2 英文名：Hydroxy iron oxide for industrial use

3.3 产品外观：红褐色粉末或块状。

产品用途：该产品可作为生产磷酸铁锂、铁铬液流电池电解液等产品的铁源，也可用于生产铁系水处理剂以及高效脱硫剂的原料等。

3.4 生产工艺：

目前羟基氧化铁的制备方法 1：主要是将 Fe^{2+} 金属盐溶液和碱溶液混合，控制体系 pH、温度，然后氧化、过滤、干燥得到羟基氧化铁成品。上述方法可大批量、稳定地生产羟基氧化铁，该方法采用碱溶液为原料调节溶液 pH，杂质含量高、原料成本高，有大量的含盐废水要处理，同时 Fe^{2+} 沉淀的速度慢，耗时较长，反应效率低。

羟基氧化铁制备方法 2：采用三氯化铁溶液作为母液来制备。该工艺先往三氯化铁溶液中添加铁源反应，得到氯化亚铁溶液，再添加催化剂通氧气氧化，过滤，洗涤，干燥，得到羟基氧化铁，滤液和洗涤液为三氯化铁溶液，后续循环继续溶解铁源，整个工艺通过三氯化铁溶液循环溶解铁源、氧气氧化得到羟基氧化铁。与方法 1 比较，所得产品纯度高，大幅降低生产成本，有效提高反应效率，将反应原辅料循环利用，减少了废液废水排放，实现了资源综合利用。

4 制标原则

4.1 积极采用国际和国外先进标准的原则。

4.2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则。

4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则。

4.4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进贸易的原则。

4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

5 国内外标准概况

国内相关标准检索如下：GB/T 1863-2008 氧化铁颜料、GB/T 24244-2009 铁氧体用氧、HG/T 5069-2016 透明氧化铁颜料、HG/T 2249-1991 氧化铁黄颜料、HG/T 2250-1991 氧化铁黑颜料、HG/T 2574-2009 工业氧化铁、HG/T 3006-2012 云母氧化铁颜料、HG/T 5561-2019 湿法制备铬盐副产氧化铁粉、HG/T 5759-2020 常温氧化铁脱硫剂，目前没有相关羟基氧化铁的标准。

6 制标依据

6.1 依据相关生产企业的实际情况。

6.2 用户要求。

6.3 生产企业质量批次数据（见附表1）。

7 标准内容说明

此次制标，根据中国石油和化学工业联合会《关于印发2023年第一批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发（2023）141号）的要求，根据生产企业与使用企业的实际情况，本着资源充分回收利用、保护环境的目的，制定本标准。

7.1 指标项目及参数的确定

7.1.1 产品指标设置

工业羟基氧化铁按照用途不同分为两类：I类：用于储能、新能源电池铁源；II类：其他工业用途。

产品按本标准规定的试验方法检测应符合表1的规定。

表1 技术要求

项 目	指 标	
	I 类	II 类
铁含量（以 Fe 计）w% ≥	35.0	30.0
亚铁含量（以 Fe 计）w% ≤	0.2	0.2
钾（K）w% ≤	0.01	--
钠（Na）w% ≤	0.01	--
钙（Ca）w% ≤	0.006	--
镁（Mg）w% ≤	0.006	--
铝（Al）w% ≤	0.04	--
铜（Cu）w% ≤	0.006	0.1
铬（Cr）w% ≤	0.006	0.1

锌 (Zn) w%	≤	0.006	0.1
锰 (Mn) w%	≤	0.03	--
铅 (Pb) w%	≤	0.01	0.01
钛 (Ti) w%	≤	0.18	--
钴 (Co) w%	≤	0.006	--
镍 (Ni) w%	≤	--	0.1

7.1.2 指标设置的原则

(1) 主含量指标

为了灵活的体现产品的主含量，以总铁含量为主含量指标。

(2) 杂质及其他指标

依据产品用途和原料来源设置杂质项指标。

a) 亚铁含量 (以Fe计)

设置测定亚铁含量，一方面用来作为工艺监控指标，一方面用来控制产品主含量指标。

b) 钾 (K)、钠 (Na)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铝 (Al)、铜 (Cu)、铬 (Cr)、锌 (Zn)、锰 (Mn)、铅 (Pb)、钛 (Ti)、钴 (Co)、镍 (Ni) 含量

工业羟基氧化铁产品I类产品主要用于新能源用途铁源，与现行的电池用磷酸铁 (HG/T4701-2021) 行业标准中的主要金属杂质指标对比后设置上述指标，具体对比情况见表2。工业羟基氧化铁产品II类产品用于其他用途，如脱硫剂、生产水处理剂等，鉴于产品生产原料与用途设置了铜 (Cu)、铬 (Cr)、锌 (Zn)、铅 (Pb)、镍 (Ni) 指标。

表2 金属杂质指标设置对比情况

项目	电池用磷酸铁 (HG/T4701-2021) 指标		本标准I类产品
	I型无水磷酸铁	II型二水磷酸铁	
铁 (Fe) w%	35.7~36.7	28.5~30.0	35.0
磷 (P) w%	20.0~21.1	16.2~17.2	--
铁磷比 (Fe: P)	0.96~1.0	0.96~1.02	--
钙 (Ca) w% ≤	0.01	0.005	0.006
镁 (Mg) w% ≤	0.06	0.005	0.006
钠 (Na) w% ≤	0.02	0.01	0.01
钾 (K) w% ≤	0.02	0.01	0.01
铜 (Cu) w% ≤	0.003	0.005	0.006
锌 (Zn) w% ≤	0.015	0.005	0.006
锰 (Mn) w% ≤	0.1	0.02	0.03
铝 (Al) w% ≤	0.05	0.03	0.04
钛 (Ti) w% ≤	0.18	0.15	0.18
钴 (Co) w% ≤	—	0.005	0.006
铅 (Pb) w% ≤	—	0.01	0.01
铬 (Cr) w% ≤	—	0.005	0.006

7.2 各指标项目的试验方法

生产企业对产品中各个指标的试验方法进行了试验验证，具体见实验室检测报告和本章

节验证结果。

7.2.1 产品主含量的测定

产品主含量以总铁计，采用《电池用磷酸铁》（HG/T4701-2021）中铁含量测定方法。

在酸性条件下，用氯化亚锡将试验溶液中的大部分 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，必要时滴加过氧化氢消去过量的 Sn^{2+} ，以钨酸钠溶液为指示剂，以三氯化钛进一步将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。然后以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定溶液呈稳定的紫红色即为终点，根据重铬酸钾标准滴定溶液消耗量计算得铁含量。

称取约0.5 g试样，加盐酸溶液加热使试样完全溶解后按照HG/T 4701—2021中的7.3.4.2进行操作。

7.2.2 亚铁含量测定

亚铁含量测定采用盐酸溶解样品，以二苯磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液进行滴定。

7.2.3 钾（K）、钠（Na）、钙（Ca）、镁（Mg）、铝（Al）、铜（Cu）、铬（Cr）、锌（Zn）、锰（Mn）、铅（Pb）、钛（Ti）、钴（Co）、镍（Ni）含量测定

依据简便、准确的试验原则，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素，以工作曲线法定量。该方法具有一次测定多种元素的便捷性，目前多数企业均已配备相关设备。

按照标准中的测定方法，对试样中的金属杂质含量进行检测。

8 标准属性

本标准为你推荐性团体标准。

9 标准水平分析

本次标准制定按照国内生产企业实际生产和使用情况进行，指标设置合理，分析方法均采用经典、常用的分析方法，可操作性强，分析结果稳定、精确、可靠。

综合分析，本标准达到国内先进水平。

10 其他问题说明

无。

附表 1：企业批次生产数据表

生产批号	项目	铁含量 (以 Fe 计)w%	亚铁含量 (以 Fe 计)w%	钾 (K)w%	钠 (Na)w%	钙 (Ca)w%	镁 (Mg)w%	铝 (Al)w%	铜 (Cu)w%	铬 (Cr)w%	锌 (Zn)w%	锰 (Mn)w%	铅 (Pb)w%	钛 (Ti)w%	钴 (Co)w%	镍 (Ni)w%
20231121	I 类	40.80	<0.01	< 0.0003	0.0033 7	0.00140	0.0005 9	0.00039	< 0.00000 4	0.0052 7	0.0006 8	0.00084	0.00041	0.00019	< 0.00002	< 0.000003
20231122	I 类	40.78	<0.01	< 0.0003	0.0047 6	0.0023. 5	0.0008 1	0.00027	< 0.00000 4	0.0067 1	0.0013 1	0.00183	0.00046	0.00039	0.00008	< 0.000003
20231124	I 类	45.37	<0.01	< 0.0003	0.0037 0	0.00257	0.0008 2	0.00025	< 0.00000 4	0.0037 2	0.0001 6	0.00092	0.00049	< 0.00000 1	0.00008	< 0.000003
20231126	I 类	38.13	0.01	< 0.0004	0.0046 0	0.00142	0.0004 6	0.00013	< 0.00000 7	0.0054 0	0.0011 8	0.00161	0.00042	0.00011	< 0.00000 3	< 0.000005
20240110	I 类	37.80	0.01	< 0.0004	0.0055 7	0.00117	0.0001 9	0.00024	0.00005	0.0013 1	0.0008 3	0.00848	0.00042	0.00017	0.00017	0.00088
20231128	II 类	37.32	0.02	< 0.0004	0.0033 0	0.00156	0.0006 0	0.00072	< 0.00000 7	0.0124 0	0.0006 2	0.00037	0.00043	0.00094	< 0.00000 3	< 0.000005
20231129	II 类	38.70	0.01	< 0.0004	0.0032 6	0.00119	0.0005 1	0.00028	< 0.00000 7	0.0105 0	0.0003 3	0.00012	0.00040	0.00038	< 0.00000 3	< 0.000005
20231202	II 类	38.48	0.02	0.0003	0.0059	0.00110	0.0005	0.00068	0.00002	0.0087	0.0009	0.00126	0.00038	0.00015	<	<

				7	1		2			5	8				0.00000 4	0.000005
20231203	Ⅱ类	38.51	0.03	0.0005 6	0.0217 0	0.00219	0.0006 4	0.00064	0.00011	0.0106 1	0.0040 9	0.00591	0.00047	0.00010	< 0.00000 4	< 0.000005
20231203	Ⅱ类	39.29	0.03	0.0004 3	0.0034 9	0.00121	0.0006 4	0.00052	0.00002	0.0108 0	0.0005 6	0.00041	0.00044	0.00013	< 0.00000 4	< 0.000005

征求意见稿