

文章编号: 1003-7837(2001)01-0032-05

硫酸亚锡的制备方法

危青¹, 张平民²

(1. 广州有色金属研究院, 广东广州 510651; 2. 中南大学, 湖南长沙 410083)

摘要: 硫酸亚锡的制备方法可分为化学法和电化学法。在化学制备法中, 用 NH_4HCO_3 作沉淀剂的氧化亚锡-硫酸合成法目前仍为制备硫酸亚锡的主要化学方法之一, 其锡的转化率为 85.6%, 产品纯度可达 98%。电化学方法可制备纯度高达 99% 以上的产品。阴离子隔膜电解法电流效率达到了 99%, 节能明显, 基本无污染, 是一种最有前景的制备方法。

关键词: 硫酸亚锡; 隔膜电解; 制备

中图分类号: TQ134.32 **文献标识码:** A

硫酸亚锡是一种重要的无机化工原料, 主要用于各种金属及合金的表面处理、印刷电路板及其它化学工业。随着国民经济的发展和科学技术水平的提高, 市场上对硫酸亚锡, 尤其是高纯硫酸亚锡的需求量与日俱增。但是, 由于硫酸亚锡的化学性质极不稳定, 在溶液中易水解生成碱式硫酸盐沉淀^[1], 二价锡易被氧化生成四价锡, 使硫酸亚锡产品溶解性变差, 严重影响产品质量^[2,3]。因此制备硫酸亚锡, 特别是制备高纯度的硫酸亚锡有很大难度, 国内外研究者为此作了大量工作。制备硫酸亚锡的工艺方法较多, 大体上可分为化学法和电化学法两大类。

1 化学制备方法

1.1 间接化学制备法

这类方法是首先采用化学方法将锡与其它无机物反应, 制成中间体, 然后再制备 SnSO_4 产品。

1.1.1 氯化亚锡-硫酸沉淀法^[4]

氯化亚锡-硫酸沉淀法的主要反应为:



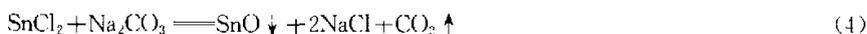
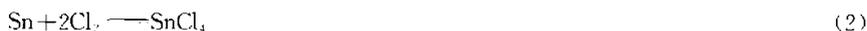
这一方法工艺简单, 反应速度快, 设备投资少, 适用于大批量工业生产。但由于 Sn^{2+} 在有 Cl^- 存在的 H_2SO_4 溶液中迅速被氧化, 因此所得 SnSO_4 产品中四价锡含量高, 纯度难以保证, 一般为 80%~90%, 晶形差, 水溶性较差。

1.1.2 氧化亚锡-硫酸合成法^[4]

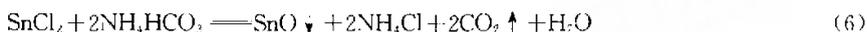
收稿日期: 1999-12-16

作者简介: 危青 (1963-), 男, 湖南邵阳人, 工程师, 硕士。

$\text{SnO}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 合成法的主要反应为:



由于先将 SnCl_2 转化为 SnO , 除去 Cl^- 后再合成 SnSO_4 , 所得产品纯度比直接沉淀法有所提高, 在工业生产得以广泛应用. 其不足之处有以下几点: A) 设备投资大; B) 需耗用大量去离子水和 Cl_2 , HCl , Na_2CO_3 等化工原料, 增加了成本; C) 产品纯度只有 90.4%, 锡的利用率 70%. 针对上述不足, 已有研究对该法进行改进^[5], 将反应(4)中所使用的沉淀剂 Na_2CO_3 改用 NH_4HCO_3 :



这样, 所得到的 SnO 沉淀颗粒粗大疏松, 易于过滤和洗涤, 因此, 大大降低了去离子水用量和 SnO 因过滤洗涤而造成的流失, 而且 NH_4HCO_3 的市售价格远低于 Na_2CO_3 , 经济效益有很大提高. 锡的转化率达到 85.6%, 产品纯度达到 98%.

1.1.3 锡片混酸溶解法^[5]

利用锡片与硫酸和硝酸的混合酸反应, 制备 SnSO_4 . 此法反应迅速, 且无其它离子残留, 容易洗涤, 工艺十分简单, 但缺点是副反应无法控制, 锡片与硝酸反应可直接生成四价锡酸盐, 反应见式(7).



因此, 现在工业中已不再采用这一方法生产 SnSO_4 .

1.2 直接化学法

1.2.1 纯锡直接酸溶法

纯锡与硫酸直接进行反应制备 SnSO_4 . 反应式如式(8).



这种方法无需其它化工原料, 没有引入杂质离子, 理论上可生产分析级纯度的 SnSO_4 . 但由于氢在金属 Sn 上放电的超电压很高, 反应很难进行, 一般要在 100 °C 下反应数天, 而且锡的转化率还达不到 50%^[7], 所以一直未在生产中应用.

1.2.2 锡粉 硫酸高温溶解法^[8]

采用高纯新鲜锡粉与约 8 mol/L 硫酸在 135 °C 下反应, 仅需 6 h, 锡的转化率达到 92%, 产品质量达到分析纯标准. 此法不足之处是: 高纯锡粉的售价昂贵; 高温条件下使用高浓度硫酸操作安全性差; 浓硫酸自身氧化性强, 易将 Sn^{2+} 进一步氧化生成 Sn^{4+} ; 还原产物中含有一定量的单质硫; 产品晶形差, 略带黄色, 对外观质量和溶解性有一定影响. 这些都是工业化生产中面对的难题.

1.2.3 低超电位材料直接法^[9]

这是一种利用原电池的原理, 加速金属锡在硫酸溶液中溶解的直接化学法. 用铂、铑或金等贵金属材料作正极, 锡金属作负极组成一原电池. 电极反应如下:



由于氢在贵金属上的超电压很低, 锡在硫酸中的溶解变得容易, 这一方法的合适条件是:

温度为 85℃,硫酸起始浓度约为 2.0~2.4 mol/L. 此法工艺简单、不消耗其它原料,产品纯度高,晶形好,锡转化率达到 90%以上. 在各种化学方法中,此法制备的硫酸亚锡质量最好. 但还未用于工业生产的原因,一是批量生产需要大量的贵金属正极材料,一次性投资大;二是在生产过程中,当溶液中所含 Sn^{2+} 达到一定量时,正极上仍会有金属还原沉积,形成一层表面镀锡膜,原电池反应就无法继续下去.

1.2.4 铜盐置换法^[10]

锡粉与硫酸铜在稀硫酸溶液中发生置换反应制备 SnSO_4 :



此法的锡转化率约为 60%. 因反应速度慢,锡转化率低,而且难免铜、锡离子在最终溶液中共存,所以此法尚未见工业生产应用的报导.

2 电化学制备方法

2.1 直接电解法^[11]

由于氢超电压的存在,电解时 Sn^{2+} 在阴极上还原沉积的反应远比 H^+ 放电逸出氢气的反应优先发生,因此溶液中的 Sn^{2+} 通过对流、扩散、电迁移和机械搅动可迅速到达阴极上放电,生成大量海绵锡,大大降低了电流效率. 海绵锡如不及时清理,会造成两极短路. 目前,这一方法已经被淘汰.

2.2 隔膜电解法^[12]

隔膜电解法就是采用隔膜将电解槽的阴阳两极分隔开,锡阳极在阳极区发生氧化反应生成 Sn^{2+} . 由于隔膜的阻隔作用, Sn^{2+} 很难进入阴极区而在阴极放电生成海绵锡. 该生产工艺大大提高了电流效率. 残极可重新熔铸新极板. 锡利用率可达到 99%. 产品质量达到分析纯.

2.2.1 微孔性隔膜电解法

目前电解法制备 SnSO_4 所使用的微孔性隔膜材料有两种,一种是素烧陶瓷孔膜,一种是聚乙烯微孔膜. 两种隔膜的功能和作用原理基本相同,即阻止离子的对流和扩散^[13],使用效果见表 1. 从表 1 可知,微孔性隔膜电解法与直接电解法相比,前者的电流效率是后者的两倍,即使膜电阻使槽压升高,能源消耗也大大降低,产品纯度可达 99%以上. 由于微孔性隔膜成形和安装容易,能耗低,目前已在工业生产中大量应用.

表 1 几种电解生产 SnSO_4 工艺的电流效率^[13]

Table 1 Current efficiency in different electrolytic production processes of SnSO_4

电解方法	直接电解法	微孔聚乙烯膜	陶瓷微孔膜
电流效率/%	44.67	87	80~90

2.2.2 阴离子隔膜电解法^[14~16]

离子交换膜是用不溶于任何溶剂的高分子电解质所制成的导电膜,具有离子选择性透过功能. 如上海化工厂生产的聚乙烯异相阴离子交换膜,在溶液中溶胀后形成许多细微、弯曲并贯穿膜两面的离子通道,通道四周分布有带正电的固定离子. 电解开始后,阳极区的 Sn^{2+} 在电场的作用下向阴极方向迁移. 由于 Sn^{2+} 与固定离子同电荷,因此产生排斥力,不能穿过隔膜通

道,而阴极区的 SO_4^{2-} 等阴离子可以与通道四周的固定离子进行交换,穿过隔膜,完成导电和补充 SO_4^{2-} .隔膜既阻止了两极阳离子的对流和扩散,又阻止了其电迁移.该法的电流效率达到99%,产品纯度达到99%以上,是电解方法中最具优势的工艺.

3 结 语

在硫酸亚锡的化学制备方法中,由于氯化亚锡—硫酸沉淀法工艺简单,反应速度快,设备投资少,易于实现工业生产,曾经是制备硫酸亚锡的主要间接化学方法之一.但由于其产品纯度低,晶形差,水溶性不好,已不适应市场上对高质量硫酸亚锡的要求,所以该法已逐步失去其竞争力.氧化亚锡—硫酸合成法是我国制备硫酸亚锡的主要化学方法,其不足之处是设备投资大,生产成本低,锡的利用率仅70%.但由于该法反应速度快,易于控制,产品质量比沉淀法好.在合成法基础上,将沉淀剂 Na_2CO_3 改用 NH_4CO_3 后, Sn 利用率达到85.6%,产品纯度可达98%.目前此法已为我国许多厂家所采用.其它化学方法一般都用于实验室少量制备,未见工业应用报导.

由于化学方法本身的局限性,产品质量已很难满足市场的要求,因此,电化学制备方法越来越被更多的厂家所接受.直接电解法电流效率极低,目前已经被隔膜电解法所淘汰.由于微孔性隔膜容易成形和安装,不易破损,电流效率较高,电解条件易于控制,产品纯度可达99%以上,所以,近年来建成的硫酸亚锡生产厂都采用微孔性隔膜电解法.阴离子隔膜电解法是近几年才迅速发展的制备方法,其电流效率比微孔性隔膜电解法高出约10%,节能明显,而且基本无污染.目前此法尚处在推广阶段,是一种最具前景的制备方法.

参考文献:

- [1] 李寿春,谭丽芳.硫酸亚锡溶液沉淀儿率的探讨[J].材料保护,1989,22(3):40.
- [2] 吴颖,陈日耀,陈震.硫酸亚锡水解和氧化行为的研究[J].无机盐工业,1995,(1):9-11.
- [3] 吴颖,陈日耀,陈震.铝合金电解着色槽中亚锡离子电化学行为的研究[J].电镀与精饰,1994,16(4):9-12.
- [4] 天津化工研究院.无机盐工业手册(下册)[Z].第2版.北京:化学工业出版社,1996.186-188.
- [5] 贾彦英.用碳酸氢法制备硫酸亚锡的研究[J].河北工业大学学报,1996,25(1):103-107.
- [6] 陈寿椿.重要无机化学反应[M].第3版.上海:上海科技出版社,1994.279.
- [7] 曾林全.电解锡生产[M].北京:冶金工业出版社,1978.
- [8] 刘祖武,杨立新,耿跃良.直接法制备分析纯硫酸亚锡[J].湘潭大学自然科学学报,1992,14(4):15-17.
- [9] 陈培德,张佩华,苏小云,et al.低超电位直接法生产试剂硫酸亚锡[J].化学世界,1988,29(3):99-101.
- [10] 陈日耀,吴颖,陈日焯,et al.置换法制备硫酸亚锡的研究[J].现代化工,1994,14(11):35-36.
- [11] 云锡公司,昆明工学院.锡冶金[M].北京:冶金工业出版社,1978.283.
- [12] 姜力夫,宋新宇,朱庆存,et al.隔膜电解法制备分析纯硫酸亚锡新工艺[J].山东化工,1994,(1):10-12.
- [13] 林文修.无机电化学反应器的隔膜技术[J].无机盐工业,1994,(1):17-20.
- [14] 郎生鲁.应用电化学[M].武汉:华中理工大学出版社,1994.414.
- [15] 李智华.离子膜电解法生产硫酸亚锡工艺技术[J].化学世界,1995,36(1):48-49.
- [16] 危青.离子隔膜电解法制备高纯碳酸亚锡[J].五邑大学学报,2000.14(1):55-59.

Preparation methods of stannous sulfate

WEI Qing¹, ZHANG Ping min²

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;*

2. *Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: The preparation of stannous sulfate can be classified as chemical method and electrochemical method currently, stannous oxide-sulfuric acid synthesis with NH_4HCO_3 as precipitant is still one of the main chemical methods, with the conversion of tin being 85.6% and the purity of product up to 98%. Products with a purity over 99% can be prepared with electrochemical methods. Anion-diaphragm electrolysis, featuring a current efficiency up to 99%, obvious energy saving and almost non-pollution, is one of the most promising preparation methods.

Key words: stannous sulfate; diaphragm electrolysis; preparation