

文章编号:1673-9981(2007)02-0136-04

Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系水解平衡的研究及应用

陈敬阳¹, 刘志强², 陈怀杰², 李杏英²

(1. 湖南株冶火炬金属公司, 湖南 株洲 412004; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘要:应用平衡原理和质量守恒原理对 Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系进行了分析和计算,并绘制了 Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系在标准状态下溶液中铁、铝的浓度与 pH 的关系曲线.分析结果表明,在该体系中通过控制 EDTA 含量和 pH 可将铝沉淀,而铁以配合物的形式存在溶液中,从而达到除铁的目的.采用该法可制得铁质量分数小于 0.002% 的高纯氧化铝.

关键词: Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系; 水解; 除铁

中图分类号: O641.4

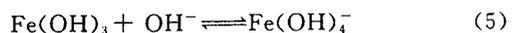
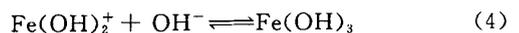
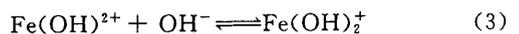
文献标识码: A

在有色金属溶液净化实践中,中和水解净化法是一种广泛采用的方法.该法是根据金属氢氧化物溶度积常数的不同,通过控制 pH 除去杂质^[1].由于氢氧化铝和氢氧化铁的溶度积常数比较接近,因此在硫酸铝溶液中通过控制 pH 来除铁是比较困难的.当溶液中的离子形成配合物时会不同程度地影响金属离子的水解,EDTA 与铁离子和铝离子的配合常数相差较大,因此设想通过 EDTA 与铁离子和铝离子形成配合物来改变水解过程而达到除铁的目的.本文将讨论 Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系的水解平衡关系,并对硫酸铝溶液除铁进行了研究.

1 理论分析

1.1 Fe³⁺(Al³⁺)-H₂O 体系的水解平衡

工业氢氧化铝中的铁主要以 Fe(OH)₃ 或铁水化石榴石的形式存在,硫酸铝溶液中的铁主要以硫酸铁形式存在.在水解体系中,铁的浓度与 pH 的关系不能简单地用溶度积来推导,应考虑配合物的形成对铁浓度的影响.在水解体系中,Fe 主要以 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃, Fe(OH)₄⁻ 等形式存在,其水解反应如式(1)~(5).



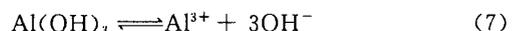
反应式(1)~(5)的平衡常数^[2]分别为 3×10^{-39} , $10^{11.81}$, $10^{10.49}$, $10^{6.2}$ 和 $10^{5.9}$.

设溶液中铁的总浓度为 C(Fe),根据质量守恒原理,C(Fe)可表示为:

$$\begin{aligned} C(\text{Fe}) = & C(\text{Fe}^{3+}) + C(\text{Fe(OH)}^{2+}) + \\ & C(\text{Fe(OH)}_2^+) + C(\text{Fe(OH)}_3) + \\ & C(\text{Fe(OH)}_4^-). \end{aligned} \quad (6)$$

在给定 pH 的条件下,按式(1)~(5)求出铁的每种配合物的浓度,然后按式(6)求出铁的总浓度 C(Fe),绘制溶液中各种形式铁的 lgC-pH 曲线,如图 1 所示.

在水解体系中,Al 主要以 Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₃ 等形式存在,其水解反应如式(7)~(9).



反应式(7)~(9)的平衡常数分别为 1.3×10^{-33} , $10^{9.27}$ 和 $10^{5.9}$.

收稿日期:2006-05-26

作者简介:陈敬阳(1972-),男,湖南华容人,工程师,学士.

设溶液中铝的总浓度为 C(Al),根据质量守恒原理,C(Al)可表示为:

$$C(Al) = C(Al^{3+}) + C(Al(OH)^{2+}) + C(Al(OH)_4^-) \quad (10)$$

在给定 pH 的条件下,按式(7)~(9)求出铝的每种配合物的浓度,然后按式(10)求出铝的总浓度 C(Al),最后绘制溶液中各种形式铝的 lgC-pH 曲线,如图 2 所示。

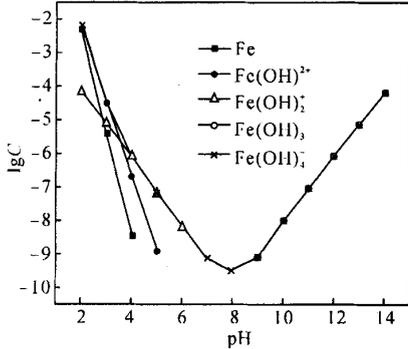


图 1 溶液中各种形式铁的 lgC-pH 图

Fig. 1 lgC-pH chart of various forms of iron in the solution

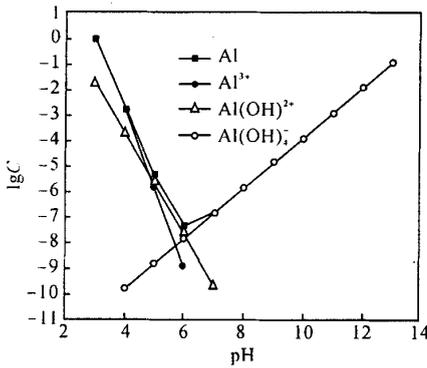


图 2 溶液中各种形式铝的 lgC-pH 图

Fig. 2 lgC-pH chart of various forms of aluminum in the solution

将图 1 和图 2 中铁的总浓度 C(Fe)和铝的总浓度 C(Al)的 lgC-pH 曲线绘制在同一幅图中,如图 3 所示。由图 3 可看出,当 pH=3.0 时,铝开始析出,此时溶液中铝的浓度为 10^{-4.5} mol/L;当 pH>3 时,大部分铝已沉淀析出,而铁浓度为 10⁻⁵ mol/L。所以单纯控制 pH 不能有效除铁。

1.2 Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系的水解平衡

用 L 表示游离的 EDTA,EDTA 与 H⁺ 的配位方程为:

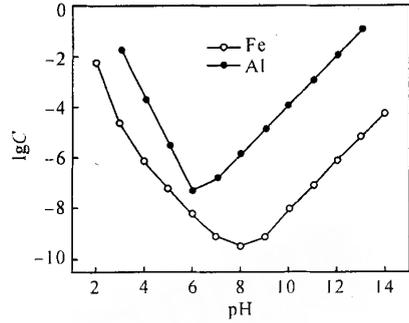
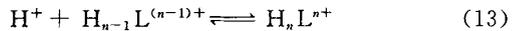


图 3 溶液中各种形式铁和铝的 lgC-pH 图

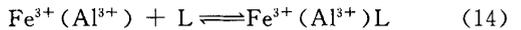
Fig. 3 lgC-pH chart of various forms of iron and aluminum in the solution



.....



EDTA 与 Fe³⁺(Al³⁺)的配位方程为:



设铁的总浓度为 C(Fe)、铝的总浓度为 C(Al)、EDTA 的总浓度为 C(E),根据质量守恒原理,C(Fe),C(Al)和 C(E)可表示为:

$$C(Fe) = C(Fe^{3+}) + C(Fe(OH)^{2+}) + C(Fe(OH)_2^+) + C(Fe(OH)_3) + C(Fe(OH)_4^-) + C(FeL^{3+}), \quad (15)$$

$$C(Al) = C(Al^{3+}) + C(Al(OH)^{2+}) + C(Al(OH)_4^-) + C(AlL^{3+}), \quad (16)$$

$$C(E) = [L] + [HL]^+ + \dots + [H_nL]^{n+} + [FeL]^{3+} + [AlL]^{3+}. \quad (17)$$

由式(17)可得:

$$[L] = \frac{C(E)}{1 + \beta_1[H^+] + \dots + \beta_n[H^+]^{n+} + K_{Fe}[Fe^{3+}] + K_{Al}[Al^{3+}]} \quad (18)$$

式(18)中:β₁,β₂,...,β_n 为 EDTA 的配位常数。将式(18)分别代入式(15)和(16),绘制 C(E)不同的情况下铁和铝的 lgC-pH 曲线,如图 4 和图 5 所示。由图 4 和图 5 可看出,随着 C(E)的增加,溶液中铁和铝的浓度增加,铁浓度的增加尤其明显。将未添加 EDTA 和添加 0.0003mol/L EDTA 后的铁和铝的 lgC-pH 曲线绘制在同一幅图中,如图 6 所示。由图 6 可知,在 pH<5 时,加 EDTA 后溶液中铝的浓度大于 10⁻⁴ mol/L,而对铝的浓度几乎没有影响。说明

在 pH < 5 时加 EDTA 后,铁以配合物的形式存在于溶液中,而铝以氢氧化铝的形式析出,从而达到铁与铝分离的目的。

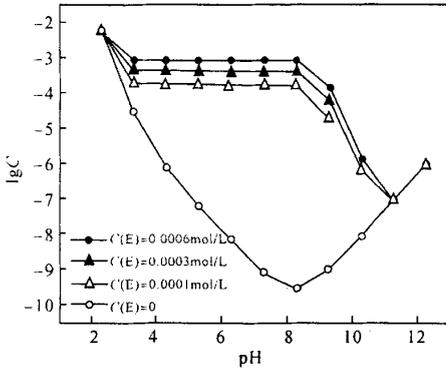


图 4 不同 C(E) 下溶液中铁的 lgC-pH 图

Fig. 4 lgC-pH chart of iron in the solutions with different C(E)

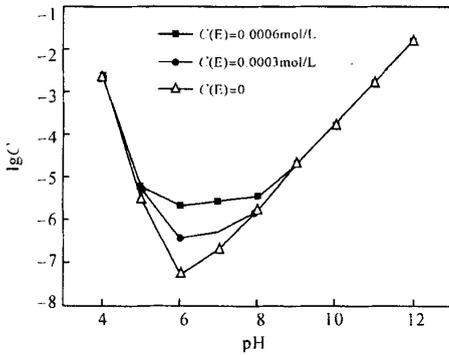


图 5 不同 C(E) 下溶液中铝的 lgC-pH 图

Fig. 5 lgC-pH chart of aluminum in the solutions with different C(E)

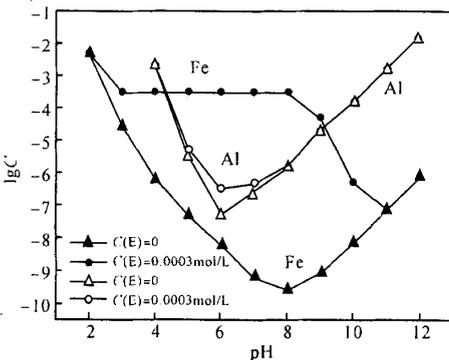


图 6 不同 C(E) 下溶液中铁和铝的 lgC-pH 图

Fig. 6 lgC-pH chart of iron and aluminum in the solutions with different C(E)

2 Fe³⁺-EDTA-H₂O 体系水解平衡的理论验证及应用

2.1 Fe³⁺-EDTA-H₂O 体系水解平衡的理论验证

2.1.1 主要原料

硫酸铁、EDTA 和氢氧化钠均为分析纯。

2.1.2 实验操作

在 250mL 硫酸铁溶液 ([Fe³⁺] = 0.01mol/L) 中添加 1.047 × 10⁻⁴ mol/L EDTA, 用氢氧化钠调节 pH 为 4.5, 然后将该料液加热沸腾数分钟, 保持溶液体积为 250mL, 测定其 pH. 最后将该料液离心沉降, 取上清液分析铁含量. 根据实验数据与理论计算结果, 绘制铁浓度与 pH 的关系曲线, 如图 7 所示。

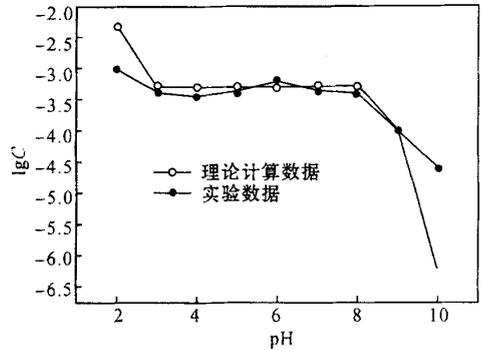


图 7 添加 EDTA 后理论与实验结果的 lgC-pH 图

Fig. 7 The theoretical and experimental lgC-pH chart with addition of EDTA

从图 7 可以看出, 2 条曲线的中间部分比较接近, 只是在两头有些偏离, 这主要是由于铁的总浓度太高或太低时分光光度仪的测量误差所造成的. 这说明实验结果与理论计算结果比较吻合。

2.2 Fe³⁺ (Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系水解平衡的应用

2.2.1 主要原料及设备

工业氢氧化铝 (工业二级), 浓硫酸、氨水和 EDTA 均为分析纯。

DF-101 集热式恒温磁力搅拌器, ICP-AES 分析仪。

2.2.2 实验操作

室温下, 将氢氧化铝溶于浓硫酸中, 然后加去离子水稀释到一定程度, 再用质量分数 6% 氨水中和, 取 2 份溶液待用. 一份在 pH = 3 时过滤除铁, 然后

用氨水将滤液 pH 调至 4.5,得到氢氧化铝沉淀,沉淀物经煅烧制得氧化铝样品 A-1. 经分析,A-1 中铁的质量分数为 0.12%. 另一份在 pH=2 时添加铁摩尔数 1.3 倍的 EDTA,然后用氨水将溶液 pH 调至 4.5,得到氢氧化铝沉淀,沉淀物经煅烧制得氧化铝样品 A-2. 经分析,A-2 中铁的质量分数为 0.0014%. 这表明只控制 pH 不能制得高纯氧化铝,而在 Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系中通过控制 EDTA 量和 pH 才可制得高纯氧化铝.

3 结 论

(1)在硫酸铁、铝溶液中,当 pH<5 时,添加

EDTA 可有效抑制 Fe³⁺ 水解沉淀,而对铝的水解几乎没影响.

(2)在制备高纯氧化铝时,可通过控制 pH 及用 EDTA 配位铁,使产品中杂质铁的质量分数小于 0.002%.

参考文献:

[1] 钟竹前,梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1986:132-135.

[2] 姚允斌. 物理化学手册[M]. 上海:上海科技出版社,1985:287-289.

The application and study on hydrolysis of Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O

CHEN Jing-yang¹, LIU Zhi-qiang², CHEN Huai-jie², LI Xing-ying²

(1. Hunan Zhuye Torch Metals Co., LTD, zhuzhou 412004, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The system of Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O is analyzed and calculated by conservation of mass and simultaneous equilibrium principles. Relation curves between concentration of Fe³⁺(Al³⁺), EDTA and value of pH are painted at standard state, The curves indicate that Al³⁺ can be precipitated by controlling concentration of EDTA and value of pH, but Fe³⁺ is still remaining in solution as complex. This principle is proved by experiment, which can be used to preparing high purity aluminum oxide containing less 0.002% of iron mass fraction.

Key words: Fe³⁺(Al³⁺)-EDTA-H₂O; hydrolysis; removal of iron