

文章编号:1673-9981(2012)04-0259-04

工业硫酸铜深度除铁工艺的研究

黄耀林, 叶富华, 杜 昆, 朱曼密

广州瀚源电子科技有限公司, 广东 广州 510663

摘 要:用工业硫酸铜配成 Cu 浓度为 78.11 g/L 和 Fe 浓度为 11.7 mg/L 的 CuSO_4 原液, 通过对过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)等六种不同的氧化剂, 以及磷酸钠(Na_3PO_4)等三种沉淀剂进行除铁的效果对比实验, 探讨了氧化剂及沉淀剂的用量、水解温度等因素对除铁效率的影响. 实验结果表明, 在氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为 0.25 g/L, 待其充分氧化后再缓慢滴入浓度为 4.8% 的 Na_3PO_4 溶液 12 mL/L, 在温度为 30~50 °C、水解 12 h 的最佳条件下, 经过滤分离, 即可达到滤液中 $[\text{Fe}] < 1 \text{ mg/L}$, Cu 的损失率 $< 10\%$ 的深度除铁效果.

关键词:硫酸铜; 除铁; 氧化剂; 沉淀剂

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A

用工业硫酸铜制备高纯度硫酸铜或其它铜产品过程中, 需要将铁、锌、镍等金属杂质离子去除. 由于铁离子完全水解的 pH 值约为 3.5, 与硫酸铜溶液 ($\text{pH} = 2 \sim 3$) 较为接近, 因此通常需先除去溶液中的铁离子.

除铁工艺众多、方法各异, 但目标是一致的, 即尽可能将铁含量降低, 以及在除铁过程中铜的夹带损失尽可能小, 降低除铁成本. 目前, 以沉淀形式除铁的方法主要有氢氧化铁法、黄钠铁矾法、针铁矿法及赤铁矿法^[1-2]. 另外, 也有采用有机沉淀剂和一步结晶法进行除铁的报道^[3-4]. 但这些方法只能将铁含量降至 10 mg/L 左右, 不能实现深度除铁, 满足不了高纯度硫酸铜的生产要求. 本文主要对铁含量约为 10 mg/L 的工业硫酸铜溶液 ($[\text{Cu}] \approx 80 \text{ g/L}$), 进行深度除铁工艺的探索研究.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 工业硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 其纯度为 96%; 过氧化氢 (H_2O_2)、次氯酸钠 (NaClO)、亚氯酸

钠 (NaClO_2)、氯酸钠 (NaClO_3)、过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、高锰酸钾 (KMnO_4)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 及磷酸钠 (Na_3PO_4) 试剂, 它们均为分析纯.

仪器: 用雷磁 PHS-25 型 pH 计, 测试溶液的 pH 值; 用 WFX-130B 原子吸收分光光度计 (AAS), 测试溶液中 Fe 的浓度; 采用 GB 437-93 标准中规定的方法, 测试溶液中 Cu 的浓度.

1.2 方法

称取一定量的工业 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 与蒸馏水配成近饱和溶液 (浓度为 96%), 过滤除去不溶性杂质, 得到 CuSO_4 原液. 向原液中加入一定量的氧化剂, 待其充分氧化后再缓慢滴入沉淀剂, 调节溶液 pH 值至 3.5~4.0, 水解 12 h 后过滤, 测定滤液的 Fe 及 Cu 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 氧化剂的选择

传统的除铁方法中常选用 H_2O_2 , KMnO_4 ,

收稿日期: 2012-10-15

作者简介: 黄耀林 (1985-), 男, 广东台山人, 硕士研究生.

MnO₂ 及 NaClO 等作氧化剂^[5-7],但在应用上它们均存在一定的局限性.本研究选用六种不同的氧化剂,对 Cu 和 Fe 浓度分别为 78.11 g/L 和 11.7 mg/L 的 CuSO₄ 原液进行处理,然后加入一定量的沉淀剂 NaOH,水解并过滤.滤液中 Fe 的浓度([Fe])及 Cu 的损失率列于表 1.

表 1 不同氧化剂处理后滤液的[Fe]和 Cu 损失率

Table 1 The filtrate's [Fe] and Cu loss rate after treatment with different oxidants

氧化剂	[Fe]/(mg·L ⁻¹)	Cu 损失率/%
H ₂ O ₂	8.98	1.92
NaClO	7.43	11.50
NaClO ₂	9.68	2.01
NaClO ₃	9.41	1.47
K ₂ S ₂ O ₈	7.58	2.11
KMnO ₄	7.44	0.72

由表 1 可知:NaClO, KMnO₄ 和 K₂S₂O₈ 的除铁效果较好,不过 NaClO 处理后滤液中 Cu 损失率最大,达 11.50%,故其不宜选作深度除铁的氧化剂;虽然经 KMnO₄ 处理后的滤液中 Fe 的含量最低,Cu 损失率也最小,但考虑到会带入新的金属杂质 Mn,所以 KMnO₄ 也不是理想的氧化剂.综合考虑,选择 K₂S₂O₈ 作氧化剂.

2.2 K₂S₂O₈ 用量的影响

表 2 为 K₂S₂O₈ 不同用量对滤液中的[Fe]的影响结果.由表 2 可知:当 K₂S₂O₈ 用量为零时,滤液中 Fe 含量高达 10.68 mg/L,未能达到深度除铁效果;而当 K₂S₂O₈ 加入量为 0.025 g/L 时,滤液中 [Fe]即可迅速降低至 7.58 mg/L;继续加大 K₂S₂O₈ 的用量,[Fe]呈现进一步下降趋势,但当其用量大于 0.25 g/L 时,滤液中[Fe]基本保持不变.总体来说,K₂S₂O₈ 用量为 0.25 g/L 时除铁效率最佳.

表 2 K₂S₂O₈ 用量对滤液[Fe]的影响

Table 2 The effect of K₂S₂O₈ dosage on filtrate's [Fe]

K ₂ S ₂ O ₈ 用量/(g·L ⁻¹)	[Fe]/(mg·L ⁻¹)
0	10.68
0.025	7.58
0.25	7.39
2.5	7.45
5.0	7.20

2.3 沉淀剂的选择

传统的除铁工艺中常选用的沉淀剂有 NaOH, Na₂CO₃ 和(NH₄)₂CO₃ 等碱性物质,目前为止未见用 Na₃PO₄ 作沉淀剂的相关报道.本研究分别用三种等量不同沉淀剂对氧化后的 CuSO₄ 溶液进行处理,所得滤液中[Fe]和 Cu 的损失率列于表 3.

表 3 不同沉淀剂除铁后滤液中[Fe]和 Cu 损失率

Table 3 The filtrate's [Fe] and Cu loss rate after iron removal with different precipitants

氧化剂	[Fe]/(mg·L ⁻¹)	Cu 损失率/%
NaOH	7.39	1.34
Na ₂ CO ₃	9.24	12.73
Na ₃ PO ₄	0.59	8.33

由表 3 不难看出,三种沉淀剂中经 Na₂CO₃ 除铁后,滤液中[Fe]及 Cu 的损失率均为最高,除铁效果较差.这主要是因为原液中 CuSO₄ 浓度高(近饱和),硫酸根容易取代碳酸根包合水解形成的 Cu(OH)₂,从而生成碱式硫酸铜沉淀^[8],在这过程中消耗了大量 OH⁻,最终影响了除铁效果,并导致 Cu 的大量损失.而经 Na₃PO₄ 处理后的滤液中[Fe]为 0.59 mg/L,Fe 含量明显降低,这是由于 Na₃PO₄ 水解生成了 HPO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻,两者与 Fe³⁺ 分别形成了 Fe₂(HPO₄)₃ 和 Fe(H₂PO₄)₃ 难溶性沉淀,这两种沉淀物的 pK_{sp} 分别为 30.9~32.3 和 26.6~27.4^[9].综上所述,Na₃PO₄ 的除铁效果好,Cu 损失不大,故选其为深度除铁的沉淀剂.

2.4 Na₃PO₄ 溶液浓度及用量的影响

为保证沉淀剂与 CuSO₄ 溶液中 Fe 离子能迅速充分接触,需将 Na₃PO₄ 配制成一定浓度的溶液,缓慢加入并充分搅拌.表 4 为不同浓度的 Na₃PO₄ 溶液除铁后滤液中[Fe]和 Cu 的损失率.

表 4 Na₃PO₄ 溶液浓度对滤液[Fe]和 Cu 损失率的影响

Table 4 The effects of concentration of Na₃PO₄ solution on filtrate's [Fe] and Cu loss rate

Na ₃ PO ₄ 浓度/%	[Fe]/(mg·L ⁻¹)	Cu 损失率/%
1.2	0.56	7.78
2.4	0.54	7.92
3.6	0.48	8.02
4.8	0.44	8.34
6.0	0.59	8.33

由表4可知:随着 Na_3PO_4 溶液浓度的增加,滤液中 $[\text{Fe}]$ 不断降低,当 Na_3PO_4 溶液浓度为4.8%时, $[\text{Fe}]$ 达到最小值0.44 mg/L,但继续加大其浓度,滤液中铁含量反而急剧上升;Cu的损失率与 Na_3PO_4 溶液浓度成正比,即Cu的损失率随沉淀剂溶液浓度的增大而升高,当其浓度大于4.8%,Cu的损失率则基本保持不变.所以,在深度除铁工艺中 Na_3PO_4 溶液浓度以4.8%为宜.

表5为当 Na_3PO_4 溶液浓度为4.8%时,不同用量的 Na_3PO_4 溶液除铁后滤液中 $[\text{Fe}]$.由表5可知,随着 Na_3PO_4 溶液用量增大,滤液中Fe含量不断降低,即除铁效果与沉淀剂溶液用量成正比,当 Na_3PO_4 溶液加入量为12 mL/L时,滤液中 $[\text{Fe}]$ 为0.52 mg/L,且其降低速率随着 Na_3PO_4 溶液加入量的增加开始减缓.因此, Na_3PO_4 的最佳用量应为12 mL/L.

表5 Na_3PO_4 溶液用量对滤液 $[\text{Fe}]$ 的影响

Table 5 The effects of dosage of Na_3PO_4 solution on filtrate's $[\text{Fe}]$

Na_3PO_4 用量/(mL · L ⁻¹)	$[\text{Fe}]$ /(mg · L ⁻¹)
4	2.73
8	0.99
12	0.52
16	0.3
20	0.22

2.5 水解温度的影响

工业硫酸铜深度除铁的目标,既要降低Fe的含量,又要避免引起较大的Cu损失.通过综合考虑,对于Cu浓度为78.11 g/L,Fe浓度为11.7 mg/L的 CuSO_4 原液,只要控制滤液中 $[\text{Fe}] < 1$ mg/L,Cu损失率 $< 10\%$ 即可认为达到了深度除铁的效果.

图1为不同水解温度下除铁效果的对比曲线.从图1可见: $[\text{Fe}]$ 随着水解温度的升高而不断增大,在温度为30~70℃范围内其增加缓慢,温度大于70℃时迅速提高,当水解温度为50℃时, $[\text{Fe}] = 0.93$ mg/L;当温度从30℃升至50℃时,Cu的损失率明显降低,继续升温则变化不大,这可能与高温对Fe和Cu沉淀的溶解及电离的促进作用有关.综

上所述,深度除铁的最佳水解温度应为30~50℃.

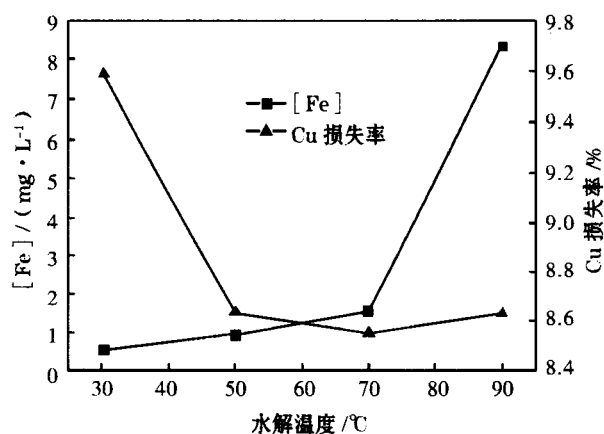


图1 水解温度对滤液中 $[\text{Fe}]$ 及Cu损失率的影响

Fig. 1 The effects of hydrolysis temperature on filtrate's $[\text{Fe}]$ and Cu loss rate

2.6 水解时间的影响

表6为经不同水解时间后滤液中的 $[\text{Fe}]$.由表6可看出:随着水解时间的增加,滤液中 $[\text{Fe}]$ 呈现递减的趋势,当水解时间达12 h时, $[\text{Fe}] = 0.67$ mg/L,小于1 mg/L,除铁效果理想;而继续延长水解时间至15 h, $[\text{Fe}]$ 减少甚微,即水解时间超过12 h后 $[\text{Fe}]$ 基本稳定.所以,深度除铁的最佳水解时间选为12 h.

表6 水解时间对滤液 $[\text{Fe}]$ 的影响

Table 6 The effect of hydrolysis time on filtrate's $[\text{Fe}]$

水解时间/h	$[\text{Fe}]$ / (mg · L ⁻¹)
3	6.20
6	2.81
9	1.25
12	0.67
15	0.62

2.7 最佳工艺条件的确定

综上所述,得出工业硫酸铜深度除铁的最佳工艺为:按0.25 g/L溶液加入氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,待其充分氧化后再缓慢滴入沉淀剂 Na_3PO_4 ,其浓度和用量分别为4.8%和12 mL/L,在30~50℃下水解12 h,再过滤分离即可.在此工艺条件下进行综合实验,所得滤液中 $[\text{Fe}]$ 和Cu的损失率列于表7.

表7 最佳工艺条件下滤液中[Fe]和Cu损失率

Table 7 The filtrate's [Fe] and Cu loss rate under optimal conditions

水解温度/℃	[Fe]/(mg·L ⁻¹)	Cu 损失率/%
30	0.52	9.60
40	0.68	9.12
50	0.95	8.63

由表7可知:在最佳工艺条件下,随着水解温度的上升,滤液中[Fe]和Cu的损失率虽呈现出不同的变化趋势(前者逐渐增大而后者逐渐减小),但都能达到[Fe]<1 mg/L,Cu损失率<10%的深度除铁效果。

3 结论

(1)对Cu和Fe浓度分别为78.11 g/L和11.7 mg/L的CuSO₄原液进行除铁,选用H₂O₂,NaClO,NaClO₂,NaClO₃,K₂S₂O₈和KMnO₄六种不同的氧化剂做对比实验,结果表明K₂S₂O₈的除铁效果理想,选其作为深度除铁的氧化剂。

(2)K₂S₂O₈用量过少时除铁效果不明显,用量过大则会造成浪费,其用量为0.25 g/L时除铁效率最佳。

(3)通过NaOH,Na₂CO₃及Na₃PO₄三种沉淀剂的除铁效果对比,Na₃PO₄的除铁效率明显优于前两者,选其作为深度除铁的沉淀剂。

(4)Na₃PO₄溶液的浓度为4.8%时,[Fe]达到最小值0.44 mg/L;除铁效果与Na₃PO₄溶液用量成正比,但当其用量大于12 mL/L时,[Fe]降低速率

变平缓,Na₃PO₄溶液的最佳用量为12 mL/L。

(5)深度除铁的最佳水解温度为30~50℃,最佳水解时间为12 h。

(6)工业硫酸铜深度除铁的最佳工艺为:氧化剂K₂S₂O₈加入量为0.25 g/L,待充分氧化后再缓慢滴入浓度和用量分别为4.8%和12 mL/L的沉淀剂Na₃PO₄溶液,在30~50℃下水解12 h。

参考文献:

- [1] 张文山,石朝军,梅光贵.湿法冶金(包括Zn,Mn,Cu,Ni,Co等)除铁的几种主要方法[J].中国锰业,2006,24(2):40-42.
- [2] 胡威,黄兴远,李小明.低浓度钴溶液除铁、钙、镁和P2O4深度除杂工艺研究[J].稀有金属与硬质合金,2011,39(3):10-12.
- [3] 刘安昌.利用工业废硫酸制备高纯度无铁离子硫酸铝[J].化工生产与技术,2002,9(4):7-8.
- [4] 林建军,何宁,李清彪,等.生物浸铜反萃液生产硫酸铜除铁工艺[J].化学工业与工程,2005,22(2):96-99.
- [5] 王阅,史建远,郑雅杰.冶炼硫酸铜氧化法除铁砷实验研究[J].金属世界,2009(5):41-43.
- [6] 夏兆泉,陈礼运.试剂硫酸铜生产中除铁工艺的研究[J].湖南冶金,1997(4):14-15.
- [7] 蒋航宇,朱伟,吴克富,等.从铜钴溶液中除铁的氧化剂的选择试验研究[J].湿法冶金,2007,26(4):209-211.
- [8] 管春平,韦薇,杨晓莹,等.大学无机化学实验中碱式碳酸铜制备方法探讨[J].大学化学,2007,22(6):42-45.
- [9] RICH D,BELL S,MAELAND A. The removal of total phosphorus from natural waters by precipitation[D]. Gibraltar:Northwestern International University,2005.

A method of deep iron removal from industrial copper sulfate

HUANG Yaolin, YE Fuhua, DU Kun, ZHU Manmi

Guangzhou Solderwell Electronics Co. Ltd, Guangzhou 510663, China

Abstract: The copper sulfate stock solution with Cu concentration of 78.11 g/L and Fe concentration of 11.7 mg/L was made from industrial copper sulfate. Six different oxidants such as potassium persulfate (K₂S₂O₈), and three precipitants such as sodium phosphate (Na₃PO₄) were chosen to test the effect of iron removal for comparison. The influences of the amount of oxidant and precipitant, and the hydrolysis temperature on iron-removing efficiency were also discussed. Experimental results showed that an oxidant K₂S₂O₈ after fully oxidation with dosage of 0.25 g/L slowly dropped into the precipitant Na₃PO₄ solution with concentration of 4.8% and dosage of 12 mL/L copper sulfate solution respectively. Hydrolysis at 30-50℃ for 12 hours and full filtration, the final solution with [Fe] <1 mg/L and Cu loss rate <10% would be obtained, showing the deep-iron-removal from industrial copper sulfate.

Key words: copper sulfate; iron removal; oxidant; precipitant