

提铜萃余液中三价铁制备二水磷酸铁影响因素研究

陈雨晴^{1,2}, 伍赠玲^{1,2}, 钟萍丽^{1,2}, 季常青^{1,2}, 高世康^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司)

摘要:国内采用萃取—电积工艺提铜的铜湿法冶炼厂通常为维持低品位铜矿的浸出和湿法系统的酸铁平衡,需要开路大量含有三价铁的提铜萃余液,间接造成金属铁的损失。针对提铜萃余液中的三价铁,通过铁粉还原—除杂—铵法制备工艺合成二水磷酸铁产品,减轻环保系统处理压力的同时回收了提铜萃余液中的金属铁。重点研究了除杂药剂用量对萃余液除杂效果的影响及铁、磷、过氧化氢投料比,洗涤条件和陈化磷酸浓度对二水磷酸铁品质的影响。结果表明:在过量铁粉、1.40 g/L 硫氢化钠及 8.00 g/L 碳酸钠(pH 值调节至 5.83)的药剂用量条件下,萃余液除杂效果最佳;在铁、磷、过氧化氢投料比为 1:1.05:0.65,纯水洗涤 2 次,陈化磷酸浓度为 0.03 mol/L 的反应条件下,可合成品质较高的二水磷酸铁。

关键词:资源化利用;提铜萃余液;还原除杂;投料比例;洗涤陈化;二水磷酸铁

中图分类号:TD982

文章编号:1001-1277(2025)08-0061-05

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250812

引言

近年来,随着新能源汽车行业的飞速发展和磷酸铁锂电池需求量的剧增^[1],磷酸铁作为磷酸铁锂电池正极材料的前驱体受到广泛关注,它对于电子元件制造、电池制造、电池充放电等有着重要意义,已经成为现代工业的重要原材料。磷酸铁是一种无机化合物,分子式为 FePO_4 ,化学性质稳定,除盐酸外难溶于其他酸,几乎不溶于水、醋酸、醇等溶液^[2]。电池级磷酸铁在新能源领域是不可或缺的材料。电池级磷酸铁的合成不仅要求其纯度高,而且更需要合成方法便捷可操作、环境友好、易于实现工业化。目前,磷酸铁的合成方法主要有共沉淀法^[3]、水热合成法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、氧化沉淀法^[6]、超声化学法^[7]及工业铵法^[8]等。

福建某金铜矿湿法冶炼厂采用萃取—电积工艺提铜,为维持低品位铜矿浸出和湿法系统的酸铁平衡,每年开路酸性废液高达 700 余万 m^3 ,造成铁损失达 4 万~7 万 t。该冶炼厂为减轻环保系统的压力并实现含铁废料中铁资源的再生与利用,以提铜萃余液为铁源,通过还原、除杂、铵法合成、洗涤陈化等步骤,合成二水磷酸铁用于磷酸铁锂前驱体的生产。

本文初步研究了以湿法提铜萃余液中三价铁为铁源,通过铁粉还原—除杂—铵法制备工艺合成二水磷酸铁产品,考察除杂药剂用量对萃余液除杂效果的影响,以及铁、磷、过氧化氢投料比,洗涤条件和陈化

磷酸浓度对二水磷酸铁品质的影响,以期为矿山含铁废料的资源化利用技术提供基础数据和指标参考^[9]。

1 试验部分

1.1 工艺流程

萃余液铁粉还原—除杂—铵法制备工艺流程如图 1 所示。首先,利用还原铁粉还原萃余液中的三价铁、铜和氢离子,获得亚铁溶液;其次,采用硫氢化钠和碳酸钠除去亚铁溶液中的锌和铝;最后,除杂后液铵法制备生成无定型磷酸铁,经过水洗、陈化步骤转变为二水磷酸铁。

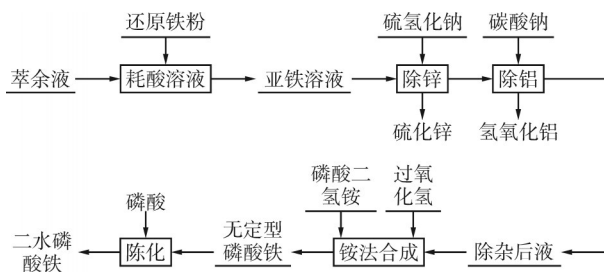


图 1 萃余液铁粉还原—除杂—铵法制备工艺流程

Fig. 1 Process flow of ferric phosphate preparation via iron powder reduction-impurity removal-ammonium method using raffinate

1.2 试验料液

试验料液为福建某金铜矿湿法冶炼厂提铜萃余液,其成分分析结果如表 1 所示。

表1 萃余液主要成分分析结果
Table 1 Analysis results of main composition in raffinate

成分	pH值	Fe	Zn	Cu	As	Al	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	H ₂ SO ₄
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.15	8 920.0	290.8	133.0	48.1	1 420.0	362.2	59.9	29.5	20.0	8 960.0

由表1可知:萃余液主要组分为铁、硫酸、锌、铝、钙,质量浓度分别为8 920.0 mg/L、8 960.0 mg/L、290.8 mg/L、1 420.0 mg/L、362.2 mg/L,其他杂质为铜、砷、镁、锰、钠、镉等。

1.3 试剂与仪器

主要试剂:还原铁粉,广州金属冶金有限公司;22 %硫化化钠,碳酸钠,磷酸,30 %过氧化氢,均为西陇化学试剂有限公司。

主要仪器:Avio500型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),BT-100S型恒流泵,HH-1型电热数显恒温水浴锅、数显恒温机械搅拌机,X'Pert Powder-DY3624型X射线衍射仪,Milli-Q reference超纯水机。

1.4 试验方法

取一定量还原铁粉^[10]加入提铜萃余液中,于50℃水浴锅中搅拌反应1 h后过滤;铁粉还原后液先后投加一定量的硫化化钠^[11]和碳酸钠^[12]以去除锌、铝^[13-14],分别反应30 min后过滤;除杂后液通入磷酸

二氢铵和过氧化氢,铵法合成无定型磷酸铁;纯水洗涤无定型磷酸铁后再添加磷酸,于95℃水浴搅拌陈化,过滤后获得二水磷酸铁。ICP-AES检测还原后液、除杂后液、无定型磷酸铁及二水磷酸铁等样品的组分,根据检测结果确定各步骤的关键参数。

1.5 亚铁溶液制备效果评价指标

对于铁粉还原制备亚铁溶液,原理为还原铁粉与提铜萃余液中三价铁离子、氢离子及铜离子发生氧化还原反应生成亚铁溶液。以铁粉利用率作为亚铁溶液制备效果评价指标^[15],即还原后的亚铁溶液中Fe²⁺质量浓度占总铁质量浓度的百分比。

2 试验结果与讨论

2.1 除杂药剂用量

2.1.1 萃余液铁粉还原试验

取4 L萃余液于50℃水浴锅中,投加15 g/L(理论量)和25 g/L(过量)的还原铁粉,搅拌反应1 h,过滤获得亚铁溶液^[16]。试验结果如表2所示。

表2 铁粉还原试验结果
Table 2 Results of iron powder reduction test

铁粉用量/(g·L ⁻¹)	终点pH值	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$									铁粉利用率/%
		Cu	As	Zn	Al	Ca	Mg	Mn	TFe ^{a)}	Fe ^{2+a)}	
15	2.73	<0.02	9.38	286.30	1 440.00	400.91	62.89	98.17	15.76	12.25	77.73
25	2.78	<0.02	12.47	290.05	1 460.00	406.58	64.26	99.36	17.98	16.77	93.27

注:a)单位为g/L。

由表2可知:使用15 g/L(理论量)铁粉还原后的亚铁溶液中Fe²⁺质量浓度为12.25 g/L,铁粉利用率仅为77.73 %,铜离子被完全还原,其余杂质含量并未明显降低;而经25 g/L(过量)铁粉还原后的亚铁溶液中Fe²⁺质量浓度为16.77 g/L,铁粉利用率高达93.27 %,铜离子亦被完全还原,其余杂质含量未明显降低。采用过量铁粉还原萃余液时,铁粉利用率更高,溶液中铁大部分以Fe²⁺形式存在,其他杂质含量并无明显区别。此外,反应过剩的铁粉过滤后可被重复利用^[17],不存在铁粉过度消耗问题。综合考虑铁粉利用率和过剩铁粉可重复利用2个方面因素,推荐使用过量铁粉(≥25 g/L)进行还原反应。

2.1.2 亚铁溶液除杂试验

取部分铁粉还原后液开展硫化化钠沉锌试验,硫化化钠用量分别为0.70 g/L(理论值2倍)、1.05 g/L(理

论值3倍)、1.40 g/L(理论值4倍)、1.91 g/L(理论值5.5倍);取硫化化钠用量1.40 g/L条件下获得的沉锌后液开展碳酸钠沉铝试验,碳酸钠用量分别为7.50 g/L、8.00 g/L、8.50 g/L,探索不同用量的硫化化钠、碳酸钠对锌、铝的除杂效果。亚铁溶液除杂试验结果如表3所示。

由表3可知:在还原后液沉锌试验中,硫化化钠用量为0.70 g/L和1.05 g/L时,均未完全将溶液中的锌去除,而硫化化钠用量为1.40 g/L和1.91 g/L的沉锌后液均已无锌残留。但是,硫化化钠用量为1.91 g/L的沉锌后液中Fe²⁺质量浓度由16.77 g/L降至15.51 g/L,而硫化化钠用量为1.40 g/L的沉锌后液中Fe²⁺质量浓度仍为16.35 g/L。综合考虑沉锌效果和Fe²⁺质量浓度,选择采用1.40 g/L硫化化钠进行沉锌除杂。

在除锌后液沉铝试验中,碳酸钠用量为8.00 g/L

表 3 除杂试验结果
Table 3 Results of impurity removal test

工序	药剂	药剂用量/ (g·L ⁻¹)	终点 pH 值	ρ/(mg·L ⁻¹)									亚铁溶液 纯度/%
				Cu	As	Zn	Al	Ca	Mg	Mn	TFe ^{a)}	Fe ^{2+a)}	
沉 锌	硫化氢钠	0.70	3.07	<0.02	8.18	2.80	1 430.87	395.73	64.89	100.3	17.56	16.58	
	硫化氢钠	1.05	3.35	<0.02	7.02	0.083	1 470.36	408.97	65.72	101.3	17.66	16.58	
	硫化氢钠	1.40	3.50	<0.02	6.08	<0.02	1 480.35	412.23	65.17	102.1	17.14	16.35	
	硫化氢钠	1.91	3.85	<0.02	5.88	<0.02	1 420.62	396.74	64.01	97.59	16.66	15.51	
沉 铝	碳酸钠	7.50	4.85	<0.02	<0.10	<0.02	8.79	319.44	56.63	94.22	13.51	13.19	97.63
	碳酸钠	8.00	5.83	<0.02	<0.10	<0.02	<0.10	308.82	4.12	95.73	12.47	12.29	98.56
	碳酸钠	8.50	6.91	<0.02	<0.10	<0.02	<0.10	268.45	3.01	92.11	11.26	11.33	100.00

注:a)单位为 g/L。

和 8.50 g/L 时,均可将溶液中的铝完全去除,但碳酸钠用量为 8.50 g/L 的沉铝后液中 Fe²⁺ 质量浓度由 16.35 g/L 降至 11.33 g/L,而碳酸钠用量为 8.00 g/L 的沉铝后液中 Fe²⁺ 质量浓度仍为 12.29 g/L,且 Fe²⁺ 占比约为 100 %。综合考虑沉铝效果和 Fe²⁺ 质量浓度,选择采用 8.00 g/L 碳酸钠进行沉铝除杂。

综上,在硫化氢钠用量为 1.40 g/L,碳酸钠用量为 8.00 g/L(pH 值为 5.83)的条件下沉锌沉铝,可将亚铁溶液中的锌、铝去除完全,并获得 Fe²⁺ 质量浓度为 12.29 g/L,纯度约为 100 % 的除杂后液。

2.2 铁、磷、过氧化氢投料比

在制备磷酸铁的过程中,铁、磷、过氧化氢投料比直接影响磷酸铁产品品质^[18],因此铁、磷、过氧化氢投料比需重点进行考察^[19-20]。针对已获得的除杂后液(过量铁粉还原萃余液,1.40 g/L 硫化氢钠沉锌,8.00 g/L 碳酸钠沉铝),根据不同投料比配制不同浓度的磷酸二氢铵,将磷酸二氢铵和过氧化氢混合溶液缓慢通入除杂后液中,氨水调节 pH 值至 2 左右,于 65 ℃

水浴锅中加热搅拌反应 30 min,生成的无定型磷酸铁经纯水洗涤和磷酸陈化后获得二水磷酸铁。不同铁、磷、过氧化氢投料比制备的二水磷酸铁产品电镜扫描图如图 2 所示,产品主要成分分析结果如表 4 所示。

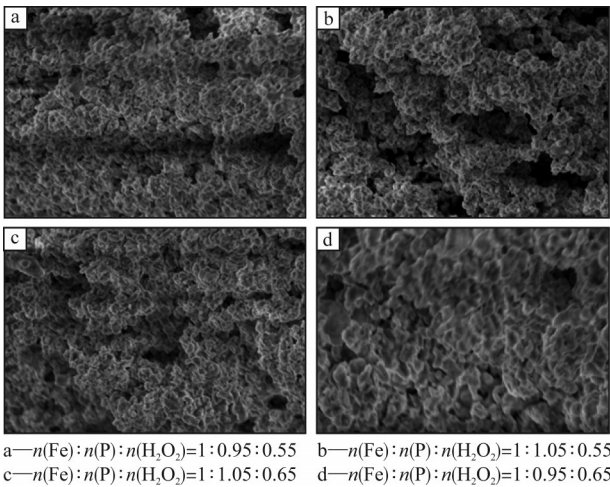


图 2 二水磷酸铁扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of FePO₄·2H₂O

表 4 二水磷酸铁产品主要成分分析结果

Table 4 Analysis results of main composition in FePO₄·2H₂O products

<i>n</i> (Fe): <i>n</i> (P): <i>n</i> (H ₂ O ₂)	<i>w</i> (Fe)/%	<i>w</i> (P)/%	<i>n</i> (Fe): <i>n</i> (P)	ρ(Ca)/(mg·L ⁻¹)	ρ(Mg)/(mg·L ⁻¹)	ρ(Mn)/(mg·L ⁻¹)	<i>D</i> ₅₀ /μm
1:0.95:0.55	37.10	20.14	1.02	<0.01	<0.02	<0.02	3.25
1:1.05:0.55	36.53	20.78	0.97	<0.01	<0.02	<0.02	3.26
1:1.05:0.65	37.12	20.76	0.99	<0.01	<0.02	<0.02	2.64
1:0.95:0.65	36.28	20.58	0.98	<0.01	<0.02	<0.02	3.43
标准 ¹⁾	35.7 ~ 36.7	20.0 ~ 21.1	0.96 ~ 1.02	<0.01	<0.06	<0.1	1 ~ 9

注:1)HG/T 4701—2021《电池用磷酸铁》I 类标准。

由图 2 可知:不同铁、磷、过氧化氢投料比制备的二水磷酸铁产品外观形貌近似球形,颗粒大小均匀且无明显的杂质,整体无显著差别。由表 4 可知:在不

同铁、磷、过氧化氢投料比条件下制备的二水磷酸铁品质均符合 HG/T 4701—2021《电池用磷酸铁》I 类标准。其中,铁、磷、过氧化氢投料比为 1:0.95:0.55,

1:1.05:0.55, 1:1.05:0.65 和 1:0.95:0.65 制备的二水磷酸铁产品铁、磷摩尔比分别为 1.02, 0.97, 0.99 和 0.98, 说明不同铁、磷、过氧化氢投料比虽然均可制备出合格的二水磷酸铁, 但 1:1.05:0.65 投料比下制备的二水磷酸铁铁、磷摩尔比更接近理论值 1, 粒度 (D_{50}) 更小, 为 2.64 μm , 即该条件下制备的二水磷酸铁品质更高, 产品颗粒更细腻。

2.3 洗涤条件

铵法制备无定型磷酸铁步骤中或引入少量杂质, 为保证二水磷酸铁产品纯度需进行洗涤^[21]。分别取 100 g 无定型磷酸铁开展水洗、酸洗 2 种方式的洗涤试验, 考察不同洗涤条件下无定型磷酸铁的洗涤效果。

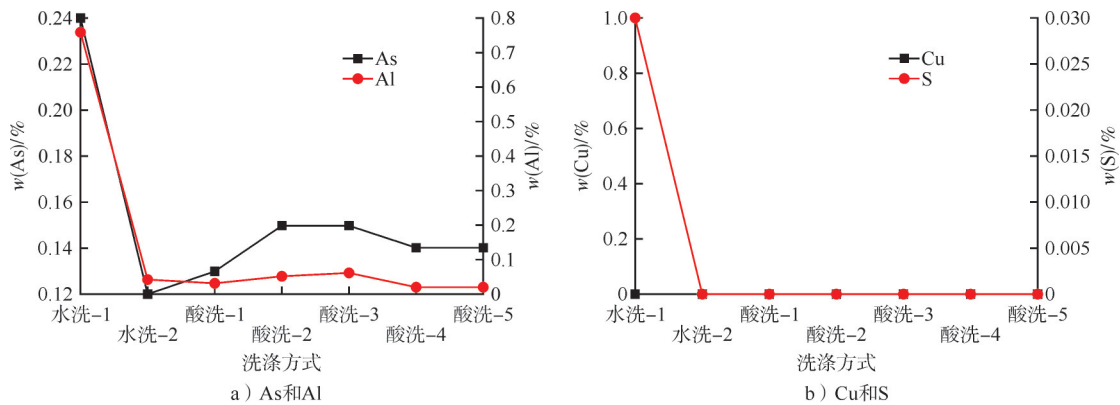


图3 不同洗涤条件下的无定型磷酸铁杂质含量

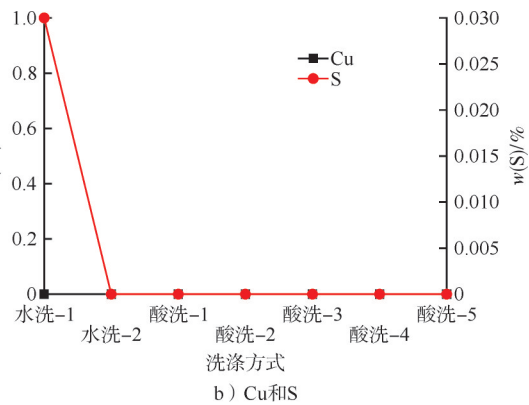
Fig. 3 Impurity content in amorphous FePO₄ under different washing conditions

HG/T 4701—2021《电池用磷酸铁》I类标准中, 杂质 Al、Cu 和 S 的限值分别为 0.05 %、0.003 % 和 0.03 %。由图 3 可知:除水洗-1 洗涤条件下的无定型磷酸铁产品中的砷、铝含量较高, 其他洗涤条件下的无定型磷酸铁产品中砷、铝无显著差异; 含砷为 0.12 % ~ 0.15 %, 而 I 类标准对砷并无特殊要求; 含铝为 0.02 % ~ 0.04 %, 符合 I 类标准。除水洗-1 洗涤条件下的无定型磷酸铁中夹杂少量硫杂质, 其余洗涤条件下的无定型磷酸铁产品中的铜和硫已洗涤干净。洗涤结果表明, 增加酸洗无法进一步提高无定型磷酸

洗涤条件如表 5 所示, 洗涤烘干后的样品杂质含量如图 3 所示。

表 5 不同洗涤条件

Table 5 Different washing conditions					
洗涤方式	酸洗液 pH 值	酸洗液用量/mL	酸洗次数	纯水用量/mL	水洗次数
水洗-1				500	1
水洗-2				500	2
酸洗-1	1.0	500	2	500	1
酸洗-2	1.5	500	2	500	1
酸洗-3	1.5	500	3	500	1
酸洗-4	1.5	500	4	500	1
酸洗-5	1.5	500	3(60 ℃加热)		



铁的品质, 纯水洗涤 2 次即可。

2.4 陈化磷酸浓度

无定型磷酸铁陈化步骤中的关键工艺参数为磷酸浓度, 合适浓度的磷酸可提高二水磷酸铁产品品质的稳定性^[22]。针对纯水洗涤 2 次后的无定型磷酸铁, 在保证固液比 1:5 的条件下, 分别加入 0.03 mol/L、0.10 mol/L、0.25 mol/L、0.30 mol/L 85 % 磷酸^[23], 于 95 ℃水浴锅中搅拌至无定型磷酸铁呈雪白色, 陈化完成。不同浓度磷酸陈化条件下的二水磷酸铁成分分析结果如表 6 所示。

表 6 不同浓度磷酸陈化条件下的二水磷酸铁成分分析结果

Table 6 Analysis results of FePO₄·2H₂O composition under different phosphoric acid concentrations and aging conditions

磷酸浓度/(mol·L ⁻¹)	时间/min	w/%								n(Fe):n(P)
		Cu	As	Zn	Al	Ca	S	Fe	P	
0.03	195	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.005	<0.001	36.21	20.34	0.985
0.10	105	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.005	<0.001	36.70	21.09	0.963
0.25	28	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.005	<0.001	36.17	20.97	0.956
0.30	28	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.005	<0.001	36.26	20.94	0.959
标准 ¹⁾		<0.003		<0.015	<0.05	<0.01	<0.03	35.7 ~ 36.7	20.0 ~ 21.1	0.96 ~ 1.02

注: 1) HG/T 4701—2021《电池用磷酸铁》I 类标准。

由表 6 可知: 虽然使用不同浓度磷酸陈化后的二水磷酸铁产品中锌、铝、铜、砷等离子杂质含量均符合

HG/T 4701—2021《电池用磷酸铁》I 类标准限值, 但 0.25 mol/L 和 0.30 mol/L 磷酸陈化后的二水磷酸铁的

铁、磷摩尔比未在 I 类标准限值内。0.10 mol/L 和 0.03 mol/L 磷酸陈化所需时间分别为 105 min 和 195 min, 制备出的二水磷酸铁产品铁、磷比分别为 0.963 和 0.985, 虽然 0.03 mol/L 磷酸陈化制备二水磷酸铁耗时较长, 但产品的铁、磷摩尔比更接近理论值 1, 良品率或更高。综合考虑产品品质和良品率, 选择采用 0.03 mol/L 磷酸进行陈化反应。

3 结 论

1) 萃余液经过量铁粉还原、除杂(1.40 g/L 硫氢化钠沉锌、8.00 g/L 碳酸钠沉铝)后获得的除杂后液中 Fe^{2+} 质量浓度为 12.29 g/L, 其中, Fe^{2+} 占比约为 100%; 在铁、磷、过氧化氢投料比 1:1.05:0.65 条件下合成无定型磷酸铁, 纯水洗涤 2 次, 0.03 mol/L 磷酸陈化, 可获得品质较高的二水磷酸铁。

2) 通过分析铁粉还原制备亚铁溶液、亚铁溶液除杂及铵法合成等工序中关键参数对二水磷酸铁产品品质的影响, 筛选出合适的工艺参数, 同时为该工艺后续落地投产提供技术支撑和理论依据。此外, 为提高萃余液中铁质量浓度, 或可将萃余液浓缩后再用于制备磷酸铁, 但关于浓缩技术的选择及其对产品质量的影响等还需进一步探究。

[参 考 文 献]

- [1] 王玥, 郑晓洪, 阮丁山, 等. 磷酸铁锂电池循环利用: 从基础研究到产业化[J]. 中国工程科学, 2024, 26(5): 234-247.
- [2] 孙少先. 新型磷酸铁前驱体及磷酸铁锂正极材料的制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- [3] 徐硕炯, 张俊喜, 刘瑶. 共沉淀法合成钠离子电池正极材料磷酸铁[J]. 电池, 2013, 43(6): 314-317.
- [4] 张彬. 水热法合成磷酸铁锂正极材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [5] 惠乐, 唐子龙, 罗绍华, 等. 溶胶凝胶法制备 LiFePO_4 正极材料[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1460-1466.
- [6] 孙苑. 化学法合成磷酸铁锂正极材料[D]. 大连: 大连交通大学, 2011.
- [7] 任相宇, 刘少葵, 刘勇奇, 等. 磷酸铁前驱体制备方法研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 92-95.
- [8] 杨华, 邓子, 刘帅, 等. 一种工业磷酸—铵和硫酸亚铁制备高压实磷酸铁的方法: CN116534820A[P]. 2023-08-04.
- [9] 戴玉华, 饶运章, 吴红, 等. 矿山酸性废水与重金属污染规律研究[J]. 黄金, 2007, 28(7): 45-47.
- [10] 谢敏雄, 王晓东. 湿法炼金废水处理工艺的试验研究与流程选择[J]. 黄金科学技术, 2011, 19(4): 62-64.
- [11] 汪永, 晏歆. 硫氢化钠处理含铜吨废酸的探讨[J]. 铜业工程, 2021(1): 56-58.
- [12] 磷酸根是否影响槽电压与磷酸或磷酸钠代替碳酸钠除钙镁技术的交流[J]. 氯碱工业, 2013, 49(12): 48.
- [13] 俎小凤, 王夏. 铜萃余液综合回收铜、锌试验研究[J]. 黄金, 2013, 34(2): 50-54.
- [14] 季常青, 伍赠玲, 钟萍丽, 等. 萃余液中有价金属资源化梯级回收试验研究[J]. 黄金, 2022, 43(7): 54-59.
- [15] 田庆华, 刘智勇, 郭学益, 等. 添加剂作用下铁粉还原酸性硫脲浸金液中的金[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2): 1-5.
- [16] 高鸣远. 不同 pH 值条件下重金属捕集剂有效性的研究[J]. 水资源保护, 2006(5): 65-67.
- [17] 张森林. 用铁粉除去废水中重金属的方法[J]. 国外金属选矿, 1981(10): 36-44.
- [18] 韩磊. 湿法磷酸氨化料浆渣制备磷酸铁[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- [19] 苏建宇, 陈文利. 硫酸铁废料制备磷酸铁的初步探究[J]. 化工时刊, 2020, 34(8): 1-3.
- [20] 叶焕英, 郑典模, 陈骏驰, 等. 超细二水磷酸铁的制备研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 65-67.
- [21] 严书凡. 磷酸铁制备过程主金属及杂质走向的初步研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [22] 盛国臣, 彭海南, 李绍清, 等. 二水磷酸铁陈化过程对磷酸铁品质及形貌的影响研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(8): 12-16.
- [23] ZHANG T B, LU Y C, LUO G S. Iron phosphate prepared by coupling precipitation and aging: Morphology, crystal structure, and $\text{Cr}(\text{III})$ adsorption[J]. Crystal Growth & Design, 2013(3): 13.

Study on factors influencing the preparation of ferric phosphate dihydrate from the ferric ions in the copper extraction raffinate

Chen Yuqing^{1,2}, Wu Zengling^{1,2}, Zhong Pingli^{1,2}, Ji Changqing^{1,2}, Gao Shikang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores;

2. Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd.)

Abstract: In domestic copper hydrometallurgical plants that adopt the solvent extraction-electrowinning process, a large quantity of copper extraction raffinate containing ferric ions is typically discharged in an open-circuit manner to maintain the acid-iron balance in leaching and hydrometallurgy systems for low-grade copper ores, indirectly leading to the loss of metallic iron. To address this issue, this study investigates the synthesis of ferric phosphate dihydrate from raffinate through an iron powder reduction-impurity removal-ammonium phosphate process, thereby alleviating the burden on environmental treatment systems while recovering valuable iron from the raffinate. The study focused on the effects of impurity removal reagent dosage on impurity removal efficiency, along with the influence of the dosing ratios of $n(\text{Fe}):n(\text{P}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$, washing conditions, and aging phosphoric acid concentration on the product quality of ferric phosphate dihydrate. Results show that optimal impurity removal is achieved under the conditions of excess iron powder, 1.40 g/L sodium hydrosulfide, and 8.00 g/L of sodium carbonate (adjusted to pH 5.83). A high-quality ferric phosphate dihydrate product can be synthesized under the conditions of $n(\text{Fe}):n(\text{P}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ dosing ratio of 1:1.05:0.65, double washing with deionized water, and aging phosphoric acid concentration of 0.03 mol/L.

Keywords: resource-based utilization; copper extraction raffinate; reduction and impurity removal; dosing ratio; washing and aging; ferric phosphate dihydrate