

复杂 MeSO_4 体系初步除杂和深度净化

彭长宏, 唐谟堂, 黄虹

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 分别以浸出液和氟化沉淀液为原料, 采用单因素法对复杂 MeSO_4 体系氟化沉淀除钙镁和复盐沉淀深度净化进行了研究. 氟化沉淀除钙镁实验结果表明, 在温度 90°C 、时间 1.0 h、pH 3.5 及 NH_4F 用量为理论量 2.0 倍的优化条件下, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的平均去除率分别为 92.98% 和 89.95%. 复盐沉淀深度净化实验结果表明, 硫酸铵的浓度和溶液酸度是复盐沉淀深度除 Si 的关键, 优化条件为 pH=1.5~2.5、游离硫酸铵浓度 2.0~2.5 mol/L、时间 1.0~1.5 h 和室温. 在此条件下, Fe, Mn 和 Zn 三种主体成分的沉淀率分别是 69.94%, 86.52% 和 96.88%, Si 的去除率为 54.85%.

关键词: 氟化沉淀; 复盐沉淀; 深度净化

中图分类号: O642.4; TQ136.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)06-0894-05

1 前言

直接法制备锰锌软磁铁氧体技术^[1-4]简化了磁性材料主体成分单独提取和纯化的技术难题, 同时兼具共沉淀法的优点, 但其关键在于浸出液的深度净化. 常见的溶液深度净化方法有水解^[5]、离子交换^[6]、超滤^[7]、相转移催化^[8]等. 本研究体系要求的深度净化过程必须是同时保留多种有用组分(如 Fe, Mn, Zn), 又可同时除去多种杂质成分(如 Si, Ca, Mg 等), 上述净化方法都不能达到此目的. 研究表明, 复盐沉淀技术成功实现了上述体系中多种有用成分的一步深度净化, 该成果已申报国家发明专利^[9].

在大量前期研究工作的基础上^[10], 本工作采用单因素实验, 研究了 NH_4F 用量、温度、pH 值及时间等因素对氟化除钙镁的影响规律, 然后以三元体系 $\text{MeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 相平衡理论^[11]为指导, 考察了复盐沉淀过程 3 种主体成分 Fe, Mn 和 Zn 的沉淀率及其对 Si 去除率的影响规律.

2 实验

2.1 原料

氟化沉淀原料: 采用文献[12]的条件和操作步骤, 按 Fe:Mn:Zn=69.20:23.22:7.58(ω)进行配矿, 在 50 L 反应釜中加入相应量的软锰矿、氧化锌烟灰和废铁屑等原料, 先进行同时浸出, 反应 3~4 h 后, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 进行硫化沉淀, 除去 Cu^{2+} , Pb^{2+} 等杂质重金属离子, 过滤后所得浸出液作为氟化沉淀研究用原料, 成分见表 1.

以氟化沉淀除钙镁综合实验的混合液作为复盐沉

淀研究用原料.

表 1 浸出液成分

Table 1 The composition of leached solution (g/L)

Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Ca	Mg	Si
66.75	24.32	7.56	0.0095	0.0093	0.047	0.35	0.15	0.13

2.2 实验

用 500 mL 溶液在 1000 mL 烧瓶内进行实验, 磁力搅拌, 数字控温. 实验完毕后计量净化液体积并进行相应成分的检测.

2.3 分析检测方法

主体成分 Fe, Mn 和 Zn 的测定采用常量分析方法, 微量杂质元素采用原子吸收分光光度法或比色法等检测, Si 由长沙矿冶研究院检测.

3 结果与讨论

3.1 氟化除钙镁过程

采用单因素实验法研究了 NH_4F 用量、温度、pH 值及时间等因素对氟化除钙镁的影响规律, 然后在优化条件下进行综合实验.

3.1.1 NH_4F 用量对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响

在温度 70°C 、溶液 pH 值 3.0、沉淀时间 0.5 h 的条件下, NH_4F 用量对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响结果见图 1. 从图可以看出, Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 离子的去除率都随氟化铵用量的增加而增大. 当氟化铵过量 2.5 倍时, Ca^{2+} 离子的去除率接近平衡, 达到 90.0%, Mg^{2+} 的去除率也接近平衡, 但仅为 45.5%. 造成 Mg^{2+} 的去除率小于 Ca^{2+} 的原因是 CaF_2 的溶解度小于 MgF_2 ^[13].

收稿日期: 2005-11-03, 修回日期: 2005-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50444020); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2002AA649220)

作者简介: 彭长宏(1966-), 男, 湖南省长沙市人, 博士, 教授, 研究方向为冶金环保.

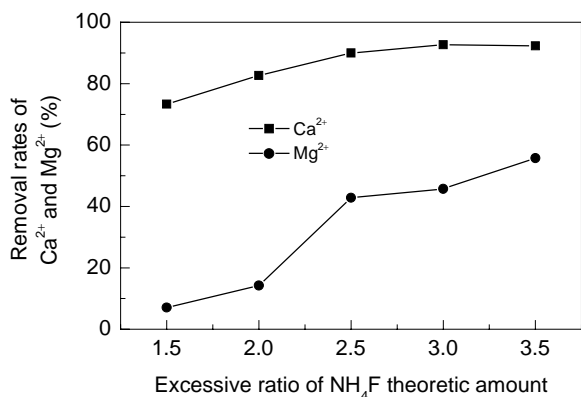


图 1 氟化铵用量对钙镁脱除率的影响
Fig.1 Effect of the amount of NH_4F on the removal rates of Ca^{2+} and Mg^{2+}

3.1.2 温度对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响

在 NH_4F 过量 2.0 倍、溶液 pH 3.0、沉淀时间 0.5 h 的条件下，温度对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响结果见图 2。从图可知，温度对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率都有较大影响，尤其是对 Mg^{2+} 的去除能力，在 80~90 °C 之间产生一个突变。原因是当 Mg^{2+} 浓度较低时，生成的 MgF_2 浓度也低，不易沉淀下来；当温度升高时，有利于分子间的扩散和聚合，易产生沉淀^[14]。实验中还发现，温度高时过滤速度快，滤饼清洗容易，滤渣含水率较低，这也说明高温时沉淀晶型好，利于沉淀和提高 Mg^{2+} 的去除率。

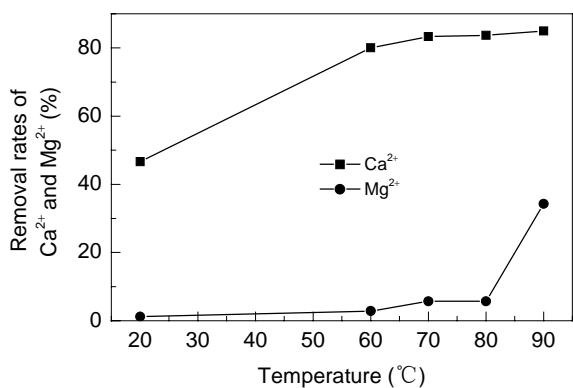


图 2 溶液温度对钙镁脱除率的影响
Fig.2 Effect of temperature on the removal rates of Ca^{2+} and Mg^{2+}

3.1.3 溶液 pH 值对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响

在温度 90 °C, NH_4F 过量 2.0 倍、沉淀时间 0.5 h 的条件下，溶液 pH 值对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响结果见图 3。由图可知，溶液的 pH 值对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率影响较大，随溶液 pH 值的升高， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率均先增大后减小，pH=3.5 是转折点， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率都达到最大值，分别为 93.3% 和 80.0%。当 pH<3.5 时，由于 HF 的弱酸性，pH 值越小，越不利于 F 的生

成，导致 pH 值降低时 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率减小；当 pH>3.5 时，在较高的碱度下，利于 CaF_2 和 MgF_2 形成 $[\text{MF}_n]^{2-n}$ 配合离子^[13]，使 CaF_2 和 MgF_2 重新溶解，也可导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率减小。

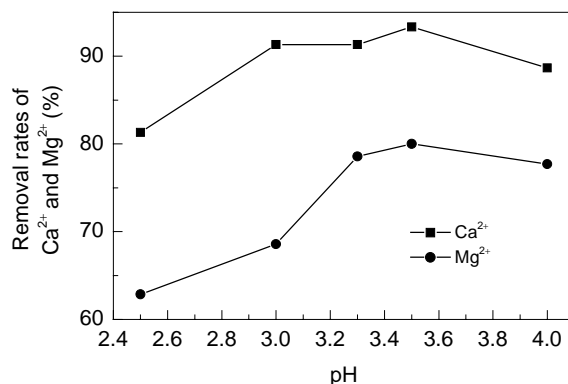


图 3 pH 值对钙镁脱除率的影响
Fig.3 Effect of pH on the removal rates of Ca^{2+} and Mg^{2+}

3.1.4 沉淀时间对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响

在 NH_4F 过量 2.0 倍、溶液 pH 值 3.0、温度 90 °C 的条件下，沉淀时间对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率的影响结果见图 4。由图可知，随着时间的延长， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率先升高，达到一定时间后反而降低，原因是 CaF_2 和 MgF_2 的返溶所致。

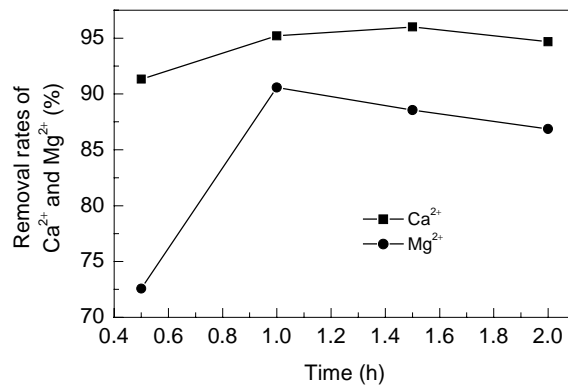


图 4 时间对钙镁脱除率的影响
Fig.4 Effect of time on the removal rates of Ca^{2+} and Mg^{2+}

3.1.5 氟化沉淀除钙镁综合实验

综合各种因素，如过滤速度、过量 F 进一步净化难易程度和净化成本，确定氟化沉淀除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的优化条件为温度 90 °C，时间 1.0 h，pH 值 3.5， NH_4F 用量为理论量的 2.0 倍。

在上述优化条件下进行了 4 次氟化除钙镁综合实验，净化液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量及去除率见表 2。可以看出，在上述优化条件下， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率均达到了较高的水平，平均去除率分别为 92.98% 和 89.95%。

表2 净化液中Ca²⁺和Mg²⁺的浓度及去除率

Table 2 The concentrations of Ca²⁺ and Mg²⁺ and their removal rates

No.	Concentration (g/L)		Removal rate (%)	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	0.0042	0.015	93.1	91.5
2	0.0055	0.023	92.2	92.0
3	0.0037	0.037	94.9	87.2
4	0.0043	0.029	91.7	89.1
Average	0.0043	0.026	92.98	89.95

3.2 复盐沉淀深度净化过程

复盐沉淀深度净化的原理是利用硫酸铵与Me²⁺(Me代表Fe, Mn, Zn)形成复盐沉淀析出, 实现Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺与Si等其他杂质的一步分离. 主要目的是对Si深度去除, 本工作以Si的去除率来表征复盐沉淀的净化效果. 由于主体金属沉淀率也影响Si的去除率, 因此考察了复盐沉淀过程3种主体成分沉淀率及其对Si去除率的影响规律. 复盐沉淀深度净化研究用试液为上述氟化沉淀综合实验的混合液, 成分见表3. 以该溶液为原料, 采用单因素法考察了游离硫酸铵浓度和溶液pH值对Fe, Mn, Zn沉淀率和Si去除率的影响规律, 然后在优化条件下进行综合实验.

表3 氟化沉淀液成分

Table 3 The composition of solution removed for Ca²⁺ and Mg²⁺ by fluorination (g/L)

Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Ca	Mg	Si
64.60	22.47	6.41	0.0072	0.0084	0.039	0.0052	0.031	0.098

3.2.1 游离硫酸铵浓度对Fe, Mn和Zn沉淀率的影响

以氟化沉淀除钙镁液为原料, 在溶液pH值2.0、室温及沉淀时间1.0h的条件下, 考察了游离硫酸铵浓度对Fe, Mn和Zn沉淀率的影响, 结果见图5. 从图可以看出, 游离硫酸铵浓度的变化对主体成分Fe和Mn沉淀率的影响较大, 而对Zn沉淀率的影响不是很显著. 当游离(NH₄)₂SO₄浓度从1.5 mol/L递增到3.5 mol/L时,

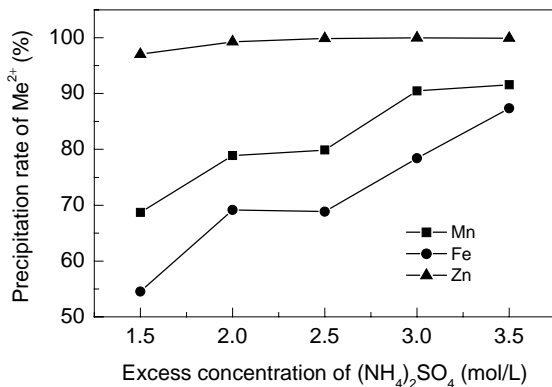


图5 Fe, Mn和Zn沉淀率与游离硫酸铵浓度的关系
Fig.5 Relationships of the precipitation rate of Fe, Mn, Zn with excess concentration of (NH₄)₂SO₄

Zn的沉淀率由97.02%递增到99.91%, 而Fe和Mn的沉淀率分别由54.52%和68.68%递增到87.34%和91.56%, 即游离(NH₄)₂SO₄浓度增加1.3倍, Zn的沉淀率仅增加2.89%, Fe和Mn的沉淀率可增加32.82%和22.84%. 所以, 较高的游离(NH₄)₂SO₄浓度有利于提高主体金属Fe和Mn的沉淀率.

3.2.2 pH值对Fe, Mn和Zn沉淀率的影响

在固定游离硫酸铵浓度为2.0 mol/L、沉淀时间1.0h和室温条件下, 考察了pH值对Fe, Mn和Zn沉淀率的影响, 结果见图6.

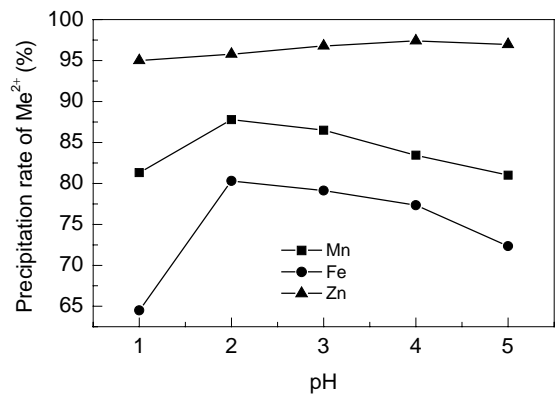
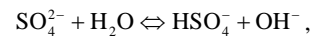
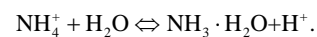
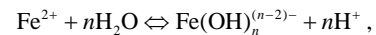


图6 Fe, Mn和Zn的沉淀率与pH的关系
Fig.6 Relationships of the precipitation rates of Fe, Mn and Zn with pH

由图可知, pH值对Zn沉淀的影响不显著, 但对Fe和Mn的沉淀率影响较大. 当pH<2.0时, Fe和Mn的沉淀率随pH值的增加而增大; 当pH=2.0时, 沉淀率达到最大值, 分别为80.61%和87.99%; 当pH>2.0时, Fe和Mn的沉淀率随pH值增加而减小. 原因是在水溶液中SO₄²⁻离子存在下列平衡^[15]:



而Fe²⁺, Mn²⁺和NH₄⁺在水溶液中存在下列平衡^[15]:



当溶液pH值过低时, Fe²⁺, Mn²⁺和NH₄⁺离子的平衡向左移动, [Me²⁺]和[NH₄⁺]升高, 有利于Me(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O或Me_x(NH₄)_y(SO₄)_z复盐的形成, 而SO₄²⁻的平衡向右移动, 降低了SO₄²⁻的浓度, 不利于Me(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O或Me_x(NH₄)_y(SO₄)_z·nH₂O复盐的形成. 同理, 当溶液pH值过高时, 对Me(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O或Me_x(NH₄)_y(SO₄)_z·nH₂O复盐的形成也存在上述两个互

相矛盾的过程. 所以, pH 值对 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 沉淀率的影响曲线势必出现转折点. 转折点的 pH 值和 Me^{2+} 浓度值与溶液中离子总浓度和离子的比例等均有关系, 其复杂的净化机理有待深入研究. 在一定游离硫酸铵浓度条件下, 为确保 3 种主体成分 Fe, Mn 和 Zn 都有较高的沉淀率, 在复盐沉淀过程中控制溶液 pH 值为 1.5~2.5.

3.2.3 游离硫酸铵浓度对 Si 去除率的影响

在沉淀时间为 1.0 h、室温及 pH 值 2.0 的条件下, 考察了硫酸铵浓度对 Si 去除率的影响, 结果见图 7. 从图可以看出, 当游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度小于 3.0 mol/L 时, Si 的去除率随游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的增加而增大; 当游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为 3.0 mol/L 时, Si 的去除率达到最大值, 为 45.89%; 当游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度大于 3.0 mol/L 时, Si 的去除率随游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的增加而减小. 造成上述现象的原因很复杂, 其一, 游离硫酸铵浓度增加, Fe, Mn 和 Zn 三种主体成分的沉淀率随之增大, 沉淀复盐中 Si 的含量可能增加, 沉淀过程对 Si 的去除率减小; 其二, 硫酸铵不断加入, 由于 NH_4^+ 的水解作用, 溶液的 pH 值随之发生变化, 可能影响沉淀复盐中 Si 的含量, 影响对 Si 的去除率.

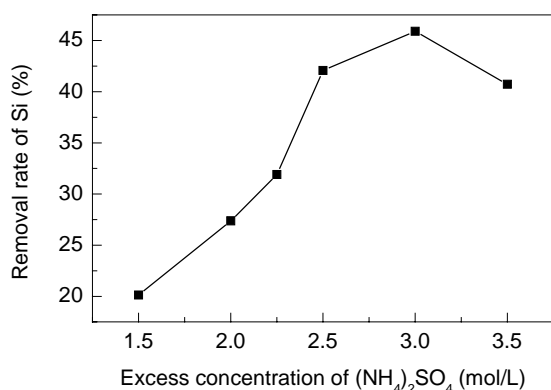


图 7 Si 的去除率与游离硫酸铵浓度的关系

Fig.7 Relationship of the removal rate of Si with excess concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

3.2.4 溶液 pH 值对 Si 去除率的影响

设定条件为游离硫酸铵浓度 2.0 mol/L、沉淀时间 1.0 h 和室温, 考察了溶液 pH 值对 Si 去除率的影响规律, 结果见图 8. 从图可知, 溶液 pH 对 Si 的去除率影响很大. 当 $\text{pH} < 2.0$ 时, Si 的去除率随 pH 值升高而增大.

当 $\text{pH} = 2.0$ 时, Si 的去除率达到最大值, 为 44.07%; 当 $\text{pH} > 2.0$ 后, Si 的去除率随 pH 值的升高而降低. 产生此现象的原因是, 当 $\text{pH} = 1.0 \sim 2.0$ 时, 溶液中 Si 的存在形态主要为聚合态大分子硅酸^[16], 易与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Me^{2+} 沉淀复盐共同析出, 随着 pH 值的增加, 聚合态大分子硅酸的含量逐步减少, 导致 Si 的去除率随着 pH 值的升高而增大; 当 $\text{pH} = 2.0$ 时, 溶液中的 Si 主要以 H_2SiO_4 形态存在, 在复盐沉淀过程中不易与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Me^{2+} 离子形成沉淀析出, 确保了沉淀复盐的纯度和最佳的除 Si 效果; 当溶液的 $\text{pH} > 2.0$ 后, 随着溶液 pH 值的升高, 溶液中的 Si 逐步转变为离子态的 SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{2-} , 而且 pH 值越高, SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{2-} 的含量越大, 由于离子态的 SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{2-} 比较容易与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Me^{2+} 离子形成共晶析出^[13], 导致 Si 的去除率随 pH 值升高又逐步减小.

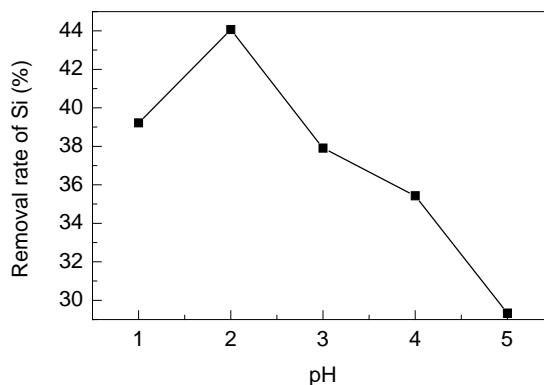


图 8 Si 的去除率与 pH 值的关系

Fig.8 Relationship of the removal rate of Si with pH

3.2.5 复盐沉淀深度净化过程综合实验

综合各种因素, 确定复盐沉淀深度净化的优化工艺条件为: 浸出液 pH 值 1.5~2.5、游离硫酸铵浓度 2.0~2.5 mol/L、沉淀时间 1.0~1.5 h、沉淀温度为室温. 在上述条件下进行了 4 次复盐沉淀综合实验, 将每次的沉淀复盐用蒸馏水溶解, 所得复溶液成分见表 4. 由表可知, 经复盐沉淀深度净化除杂后, 复溶液中杂质元素的浓度都很低, 平均值分别为 Ca 2.75, Mg 17.83, Si 44.25, Cu 4.16, Pb 28.75 和 Cd 3.40 mg/L, 为后续共沉淀工艺提供了合格的溶液. 经计算, Si 的去除率为 54.85%, 三种主体成分的平均沉淀率分别为 Fe 69.94%, Mn 86.52% 和 Zn 96.88%.

表 4 复溶液中各组分浓度

Table 4 Elemental concentrations in the solution with dissolved double salts

No.	Main element (g/L)			Impurity element (mg/L)					
	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg	Si	Cu	Pb	Cd
1	43.50	18.40	6.15	3.2	7.3	50	0.94	25	4.6
2	43.77	21.00	6.15	2.4	26	40	1.6	22	4.1
3	45.12	19.16	6.35	3.5	21	45	6.9	35	2.4
4	48.33	19.21	6.20	1.9	17	42	7.2	33	2.5
Average	45.18	19.44	6.21	2.75	17.83	44.25	4.16	28.75	3.4

4 结论

通过对浸出液氟化沉淀除钙镁和氟化沉淀液复盐沉淀深度净化, 得出如下结论:

(1) 氟化沉淀除 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的优化工艺条件为: 温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 1.0 h 、溶液 pH 3.5 和氟化铵过量 2.0 倍。在该条件下, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平均去除率分别为 92.98% 和 89.95% 。

(2) 硫酸铵的浓度和溶液 pH 值是复盐沉淀深度净化的关键, 其优化工艺条件为游离硫酸铵浓度 $2.0\sim 2.5\text{ mol/L}$ 、溶液 pH 值 $1.5\sim 2.5$ 、室温和沉淀时间 $1.0\sim 1.5\text{ h}$ 。该条件下, Si 的去除率为 54.85% , Fe , Mn 和 Zn 的沉淀率分别为 69.94% , 86.52% 和 96.88% 。

(3) 复盐沉淀深度净化是一个可能产生单一或混合复盐的复杂过程, 为确保复盐沉淀除 Si 的稳定性, 多元相平衡理论和沉淀机理还需要进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Tang C B, Tang M T, Li S Q, et al. Hydrometallurgy of Zinc without Iron Residues [A]. Northeastern University. Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgy and Materials of Non-ferrous Metals and Alloys [C]. Shenyang: Northeastern University Press, 2004. 113-119.
- [2] 黄小忠, 唐谟堂. 由软锰矿、闪锌矿、铁屑直接制取锰锌铁氧体软磁材料新工艺研究 [J]. 中国锰业, 1996, 14(1): 42-44.
- [3] 彭长宏, 慕思国, 唐谟堂. 钢铁厂烟尘制备锰锌铁共沉淀粉 [J]. 中南大学学报, 2005, 36(4): 913-917.
- [4] Huang X Z, Tang M T. The Study on a New Technology for Mn-Zn Ferrite Being Directly Made from Ores [A]. China Magnet Organization. ICNMP-CONF95 Proceedings [C]. Shanghai: Metallurgical Industry Press, 1995. 317-321.
- [5] Duan X C, Zhang T C. Preparation of Arsenic Oxide and High Purity Ultrafine Antimony Compounds from Flue Dust Containing Arsenic and Antimony [J]. Chin. J. Chem. Eng., 1999, 7(3): 278-282.
- [6] Narasimha M, Yadav R, Syamsundar S. Preparation of High-purity Zirconia from Zircon: An Anion-exchange Purification Process [J]. Separ. Sci. & Technol., 1994, 29(2): 249-259.
- [7] Tanistra I, Bodzek M. Preparation of High-purity Sulphate Lignin from Spent Black Liquor Using Ultrafiltration and Diafiltration Processes [J]. Desalination, 1998, 115(2): 111-120.
- [8] 顾东, 何斌, 胡利明. 相转移催化法制备高纯超细二氧化钛研究 [J]. 压电与声光, 1995, 17(5): 45-48.
- [9] 唐谟堂, 杨声海, 彭长宏. 硫酸盐体系中多种金属离子溶液的净化方法 [P]. 中国专利: 0324708.3, 2003-08-12.
- [10] 彭长宏. $\text{Me}^{2+}\text{-NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系相平衡及直接法制备锰锌软磁粉料研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005. 57-72.
- [11] 慕思国, 彭长宏, 黄虹, 等. 298 K 时三元体系 $\text{MeSO}_4\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的相平衡 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 32-36.
- [12] 唐谟堂, 黄小忠, 鲁君乐, 等. 一种制取磁性材料的新方法 [P]. 中国专利: CN95110609.0, 1995-01-06.
- [13] 梅光贵. 湿法冶金新工艺 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994. 395.
- [14] 华中师范大学. 分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1986. 449.
- [15] 武汉大学. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 439-440, 456-457.
- [16] 李小斌, 刘志强, 彭志红, 等. 从硫酸铝溶液中制取高纯超细氧化铝过程中杂质行为及控制 [J]. 轻金属, 1998, (17): 14-17.

Primary and Deep Purification of Complex System of MeSO_4

PENG Chang-hong, TANG Mo-tang, HUANG Hong

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: In the complex system of MeSO_4 , the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} by fluorination precipitation and double salt precipitation deep purification process was studied by single factor method. The experimental results of fluorination precipitation demonstrate that the optimized conditions of fluorination precipitation process are as follows: the excess amount of NH_4F is 2.0 times as theoretic consumption, precipitation time 1.0 h , reactive temperature $90\text{ }^\circ\text{C}$ and the pH value 3.5 . Under these conditions, the average removal rates of Ca^{2+} and Mg^{2+} are 92.98% and 89.95% , respectively. The key factors of double salt precipitation process are the excess concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and pH value of the solution. The optimized conditions of double salt precipitation process are as follows: the value of pH is $1.5\sim 2.5$, the excess concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $2.0\sim 2.5\text{ mol/L}$, the precipitation time $1.0\sim 1.5\text{ h}$ and the reactive temperature room temperature. Under these optimized conditions, the precipitation rates of main elements of Fe , Mn and Zn are 69.94% , 86.52% and 96.88% , respectively. And the removal rate of Si is 54.85% .

Key words: fluorination precipitation; double salt precipitation; deep purification