



# 硫酸亚铁在高温水溶液中的结晶行为

刘慧杨, 邓志敢, 魏 昶, 李兴彬, 王长印, 曾 涛

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 针对赤铁矿法除铁过程中硫酸亚铁结晶会造成管道堵塞、除铁后液铁离子浓度较高等问题, 通过研究硫酸亚铁的结晶行为, 探索硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 研究静止吸附、温度、 $Zn^{2+}$ 浓度、 $Mg^{2+}$ 浓度对硫酸亚铁结晶行为的影响。结果表明: 随着温度的升高硫酸亚铁的溶解度降低, 在 160~180 °C 之间硫酸亚铁的溶解度急剧下降, 硫酸亚铁大量结晶。 $Zn^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 的加入都会降低硫酸亚铁的溶解度, 硫酸亚铁溶解度急剧降低区间从 160~170 °C 变为 170~180 °C。当温度 190 °C 时,  $Fe^{2+}$ 浓度为 30 g/L,  $Zn^{2+}$ 浓度为 140 g/L,  $Mg^{2+}$ 浓度为 5 g/L, 反应后液  $Fe^{2+}$ 浓度为 1.4 g/L, 94.71% 的  $Fe^{2+}$ 结晶。

**关键词:** 硫酸亚铁; 溶解度; 锌离子; 镁离子; 结晶

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2645-08

中图分类号: TF813

文献标志码: A

随着锌资源的不断开采与利用, 优质锌资源不断减少, 高铁闪锌矿的开发与利用引起人们的高度重视, 其储量仅次于闪锌矿储量。高铁闪锌矿在我国广泛分布, 仅云南省高铁闪锌矿中锌储量就达 700 万 t<sup>[1]</sup>, 占云南省锌资源的三分之一。

高铁闪锌矿常规湿法炼锌的工艺过程中铁和锌主要是以铁酸盐的形式进入浸渣中<sup>[2]</sup>。如何从浸出渣中提取更多的有价金属, 实现锌铁的有效分离, 综合利用稀贵金属以及浸出渣中的铁已经成为当今湿法炼锌的重要课题。在采用传统湿法工艺处理高铁锌精矿时, 中性浸出阶段锌的浸出率低于 80%<sup>[3-4]</sup>, 为了提高锌的总回收率, 冶金工作者开发了热酸浸出工艺。为了从高铁溶液中沉铁, 生产上已成功采用了黄钾铁矾 [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ] 法、针铁矿 ( $FeOOH$ ) 法和赤铁矿 ( $Fe_2O_3$ ) 法<sup>[5]</sup>等除铁方法。由于黄钾铁矾法产出的渣量较大, 渣含铁较低且难以利用, 硫酸的消耗量大, 溶液中的杂质离子如锌、铜、镉、砷等留在矾渣中, 不利于综合回收, 而且生成的矾渣不稳定, 堆存性能不好易造成环境污染<sup>[6-7]</sup>。针铁矿中部分的  $SO_4^{2-}$  和  $Cl^-$  可能在堆存时渗漏造成环境污染, 设备及操作较为复杂, 工艺效率不高, 过滤的料液较大, 动力消耗大, 且有价金属回收率低<sup>[8]</sup>。锌冶金工业中渣处理面临的环境压力日益增加, 正迅速改变未来除铁工艺的前景。

对铁处理采取更加严格的环境法规无疑是全球趋势, 因此迫使锌工业开发铁渣稳固化的方法或开发无废渣除铁技术<sup>[9]</sup>, 在目前现有的除铁方法中赤铁矿法无疑是最有潜力成为无废渣除铁的技术<sup>[10]</sup>。但是由于赤铁矿法的特殊性, 在锌冶炼工业, 目前世界上仅日本饭岛冶炼厂和中国云南云锡立山锌铟冶炼有限公司成功运用该工艺。

赤铁矿法除铁的温度 180~200 °C。但是这一温度区间硫酸亚铁大量结晶, 硫酸亚铁的结晶会影响赤铁矿的生成速率、赤铁矿渣的纯度和引起管道堵塞等问题。本文通过研究不同条件下硫酸亚铁的结晶行为, 探索硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 以期解决管道堵塞、除铁后液铁离子浓度较高等问题。

## 1 实验

### 1.1 实验方法

添加分析纯七水硫酸亚铁 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )、分析纯七水硫酸镁 ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 和分析纯七水硫酸锌 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 配制含有不同浓度的亚铁离子、镁离子和锌离子的溶液, 用硫酸调 pH 约为 3。采用 2L-GSH 型高压釜 (材质为 1Gr18Ni9Ti-TA20) 作为反应容器。将

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51804146, 51564030, 51664030, 51664029); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643404); 云南省应用基础研究计划项目(2016FB097)

**收稿日期:** 2018-11-12; **修订日期:** 2019-03-11

**通信作者:** 魏 昶, 教授, 博士; 电话: 13708791256; E-mail: weichang502@sina.cn

1 L 配制好的溶液加入高压釜内, 连接供氮设备后检查高压釜的气密性, 多次引入氮气( $\geq 99.2\%$ )并反复排出以获得完全的氮气氛围。调节釜内总压强为 1.6 MPa, 随后加热搅拌, 搅拌转速为 300 r/min, 达到设定温度快速取样, 保持温度和压力不变, 停止搅拌 5 min 后再次取样。取样液保存, 测量样液中各种离子的浓度。

## 1.2 分析与检测

采用重铬酸钾滴定法测量  $\text{Fe}^{2+}$  离子和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的浓度, 采用 EDTA 滴定法和原子吸收分光光度计 (WFX-110B) 测量锌离子的浓度, 采用火焰原子吸收光谱法测量镁离子的浓度。用 VEGA3 GM 型钨丝灯扫描电镜(捷克 Tescan 公司生产)分析  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体颗粒大小。部分试样送到昆明冶金研究测量相关元素的含量。 $\text{Fe}^{2+}$  的结晶率计算公式为

$$\eta = [1 - c_2 / c_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为结晶率, %;  $c_1$  为初始  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度(30 g/L), g/L;  $c_2$  为取样液  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度, g/L。

## 1.3 实验原理

CHENG 等<sup>[11]</sup>研究表明, 搅拌对结晶动力学有着有利的影响, 搅拌时硫酸亚铁溶液经过均相成核失稳开始沉淀。静止时, 溶液中质点和较小的晶芽被晶体吸引, 不断向上粘附, 形成较大晶体, 促进硫酸亚铁的结晶<sup>[12]</sup>。BRUHN 等<sup>[13]</sup>研究表明: 硫酸锌和硫酸亚铁在水中的溶解度有相似的特性, 即随着温度的升高溶解度不断增加, 并在 55~65 °C 之间达到最大值, 当温度继续升高, 溶解度会不断降低。当温度达到 200 °C 时, 硫酸亚铁几乎不溶。

HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>研究不同温度和硫酸浓度下硫酸亚铁的溶解度与温度的关系(见图 1), 当温度高于

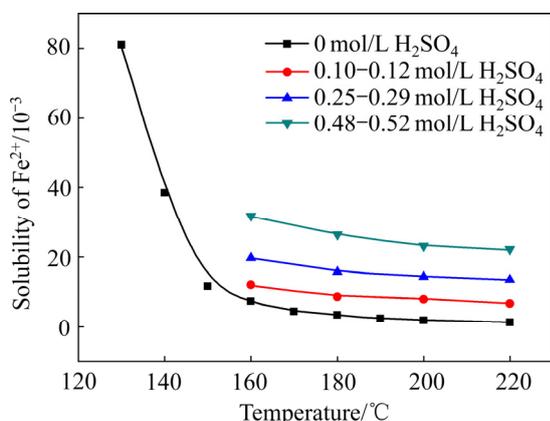


图 1 硫酸亚铁在不同硫酸浓度下的溶解度与温度的关系

Fig. 1 Relationship between solubility of ferrous sulfate and temperature at each sulfuric acid concentration

160 °C 时,  $c(\text{Fe}^{2+}) < 10$  g/L。因此, 采用赤铁矿法沉铁的过程中存在硫酸亚铁的严重结晶, 硫酸亚铁结晶将影响赤铁矿渣的纯度、降低除铁效率、引起除铁后液铁离子浓度较高等问题。

HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>研究表明, 锌离子和镁离子的加入都会降低硫酸亚铁的溶解度, 即使硫酸的浓度增加, 因锌离子或者镁离子浓度引起硫酸亚铁溶解度降低的速率不会改变。为此, 本文作者结合高温硫酸盐溶液的性质, 研究硫酸亚铁的结晶行为, 探索硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 以期解决管道堵塞、除铁后液铁离子浓度较高等问题。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静止吸附对硫酸亚铁结晶的影响

实验条件如下: 釜内总压 1.6 MPa、搅拌转速为 300 r/min、溶液  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 30 g/L。考察在设定温度下静止吸附对硫酸亚铁结晶的影响, 试验结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可知, 静止取样和搅拌取样对硫酸亚铁的溶解度影响不大, 当温度达到 190 °C 时, 搅拌和静止时硫酸亚铁的结晶率分别达到 82.55% 和 83.22%。在 120~190 °C 之间, 静止取样的硫酸亚铁结晶量稍微高于搅拌时硫酸亚铁的结晶量。这与 CHENG 等<sup>[11]</sup>的研究结果相似, 在加热的过程中搅拌对结晶动力学有着有利的影响, 搅拌后硫酸亚铁溶液经过均相成核失稳开始沉淀。对比分析图 3 中的(a)与(b)和(c)与(d)的 SEM 像可知, 静止时形成较大的硫酸亚铁晶体颗粒, 易沉淀下来。取样液在 2 min 内瓶底有少许晶体析出, 这也证明了静止促进硫酸亚铁结晶。采取搅拌措施, 减

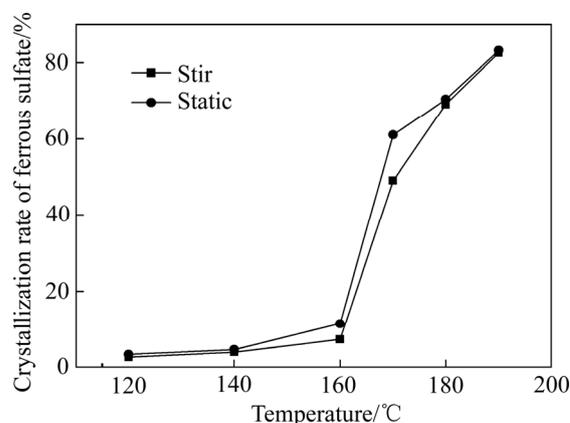


图 2 静止吸附对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 2 Effect of static adsorption on crystallization of ferrous sulfate

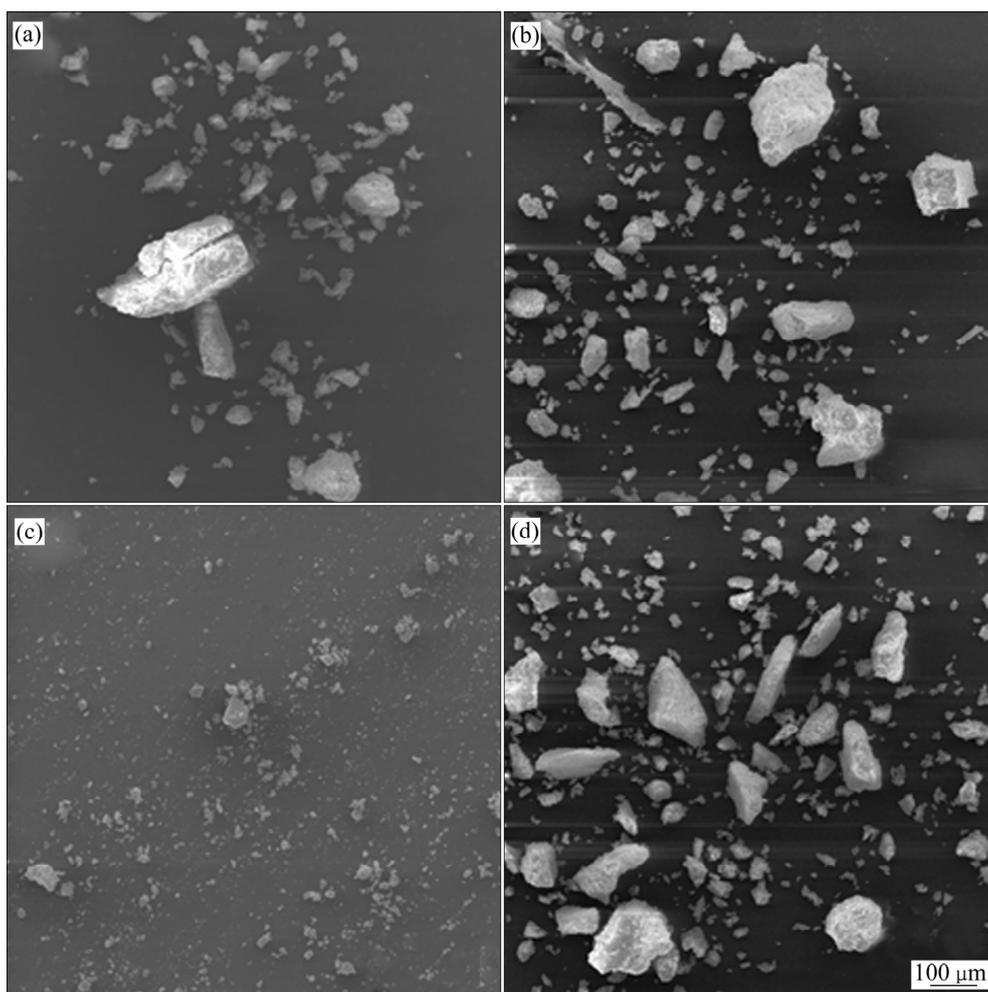


图 3  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  结晶的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  crystal: (a) Stirring at 175 °C; (b) Staticing at 175 °C; (c) Stirring at 190 °C; (d) Staticing at 190 °C

少静止的时间进而减少硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响。

## 2.2 温度对硫酸亚铁结晶的影响

实验条件如下: 釜内总压 1.6 MPa、搅拌转速为 300 r/min、溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 30 g/L。改变反应温度, 考察温度对硫酸亚铁结晶的影响, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 当反应温度在 120~160 °C 之间时有少量硫酸亚铁的结晶, 当温度由 160 °C 升高至 180 °C 时, 硫酸亚铁的结晶率由 8% 上升到 69.33%, 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 9.2 g/L。BRUHN 等<sup>[13]</sup> 研究可知, 硫酸锌和硫酸亚铁在水中的溶解度有相似的特性, 即随着温度的升高溶解度不断增加, 并在 55~65 °C 之间达到最大值, 当温度继续升高, 溶解度会不断降低。当温度达到 200 °C 时, 硫酸亚铁几乎不溶。由图 4 可知, 温度由 120 °C 上升到 160 °C 时, 硫酸亚铁的结晶率由 3.33% 上升到 8%, 有少量的硫酸亚铁结晶, 当温度升

到 160~180 °C 时, 硫酸亚铁的溶解度急剧减小, 有大量的硫酸亚铁结晶。HASEGAWA 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, 硫酸亚铁在纯水中溶解度的急剧减小区间为 130~150 °C。本实验研究结果为 160~180 °C, 这是因为本实验中所用溶液的 pH 约为 3 (用硫酸调 pH), 而 HASEGAWA 等的研究为硫酸亚铁在纯水中。HASEGAWA 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, 随着硫酸浓度的增加, 硫酸亚铁的溶解度也增加。CHENG 等<sup>[11]</sup> 根据 HASEGAWA 等的研究结果得到了温度在 160~220 °C 范围内硫酸亚铁的溶解度与硫酸浓度的经验公式, 见式(2):

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq},t}^0 = A[\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq},t}^0, \quad (2)$$

$$\begin{cases} 160 \leq T \leq 220 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 0 \leq c(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 150 \text{ g/L} \end{cases}$$

式中:  $A$  表示回归曲线斜率;  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq},t}^0$  表示回归曲线

y 轴截距。由式(2)可知, 硫酸的加入增加了硫酸亚铁溶解度的增加。硫酸的加入可能造成硫酸亚铁溶解度急剧减小的温度区间(160~180 °C)稍微高于 HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>的实验结果(130~150 °C)。DUTRIZAC 和 CHEN<sup>[15]</sup>研究表明, 当溶液中 Fe<sup>3+</sup>的初始浓度低于 0.3 mol/L(16.75 g/L)时, 才会完全产生赤铁矿沉淀, 当溶液中 Fe<sup>3+</sup>的浓度高时更易生成碱式硫酸铁沉淀。UMETSU 等<sup>[16]</sup>的研究结果同样证明了当溶液中 Fe<sup>3+</sup>浓度高时更容易产生碱式硫酸铁, 且溶液中 Fe<sup>3+</sup>的浓度小于 7.5 g/L(0.13 mol/L)时, 没有“延迟时期”(延迟时期易产生碱式硫酸铁)。采用赤铁矿法除铁工艺时, 为了降低硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 且不让溶液中游离铁离子的浓度过高(减少碱式硫酸铁的产生), 反应温度不宜低于 180 °C。

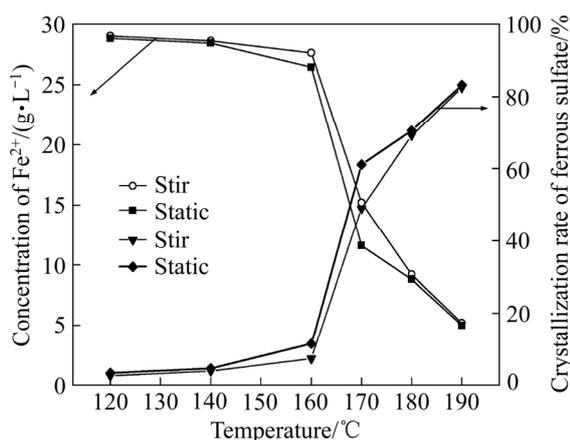


图4 温度对硫酸亚铁结晶的影响

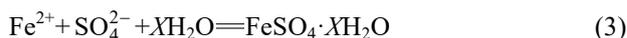
Fig. 4 Effect of temperature on crystallization of ferrous sulfate

### 2.3 Zn<sup>2+</sup>离子浓度对硫酸亚铁结晶的影响

实验条件如下: 釜内总压 1.6 MPa、搅拌转速为 300 r/min、Fe<sup>2+</sup>浓度为 30 g/L。在不同温度下锌离子的浓度对硫酸亚铁结晶的影响。实验结果如图 5 和 6 所示。

由图 5 可知, 当温度为 120~160 °C 时, 随着锌离子浓度的增加硫酸亚铁的结晶量逐渐增多, 硫酸亚铁的溶解度逐渐降低。HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>的研究也证明了这一结果。锌离子加入的同时也加入了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 溶液里 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度增加, 促进反应式(3)向右进行, 促进硫酸亚铁结晶。根据同离子效应, 锌离子的加入会降低 H<sup>+</sup>的活度<sup>[17]</sup>, 进而减少硫酸亚铁的溶解度。H<sup>+</sup>活度的降低不利于反应式(4)往右进行, 造成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度

相对增加而引起的硫酸亚铁的溶解度降低。



由图 5 可知, 当温度高于 160 °C 时, 随着锌离子的浓度升高硫酸亚铁的溶解度先升高后降低, 硫酸亚铁的结晶量先降低后升高。由上文可知, 当温度高于 160 °C 时, 硫酸亚铁的溶解度急剧降低, 此时有大量的硫酸亚铁结晶。BRUHN 等<sup>[13]</sup>的研究可知, 从室温到 250 °C 间, 硫酸亚铁的溶解度低于硫酸锌的溶解度, 溶液里的锌以类质同相取代 FeSO<sub>4</sub>·XH<sub>2</sub>O 中的部分铁原子, 硫酸亚铁的结晶量会减少, 溶液中 Fe<sup>2+</sup>浓度升高。当 Zn<sup>2+</sup>浓度高于 60 g/L 时, 随着温度的升高, 硫酸锌也大量结晶, 类质同相的作用减弱, 硫酸亚铁的结晶量稍微升高和硫酸亚铁的溶解度稍微降低。静止取样和搅拌取样有类似的试验结果。对比图 5 和 6

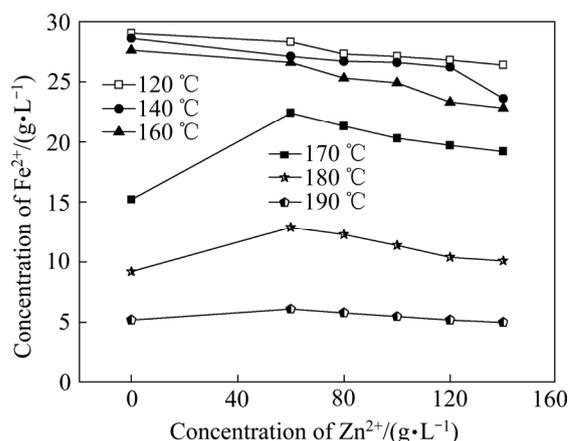


图5 搅拌时 Zn<sup>2+</sup>浓度对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 5 Effect of zinc ion concentration on crystallization of ferrous sulfate during stirring

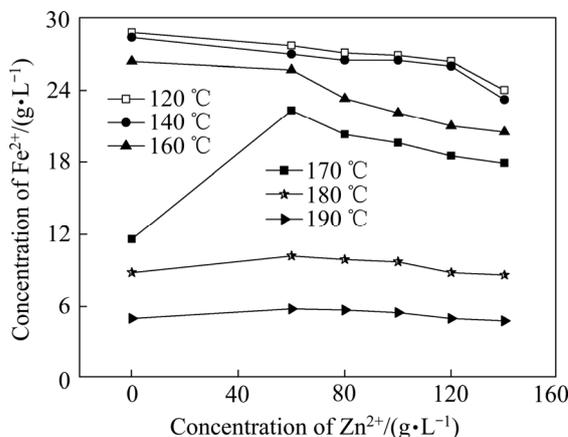


图6 静止时 Zn<sup>2+</sup>浓度对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 6 Effect of zinc ion concentration on crystallization of ferrous sulfate at rest

可知, 静止时硫酸亚铁的结晶量稍微多于搅拌时的结晶量。当温度 190 °C 时, 搅拌取样和静止取样的结晶率分别为 83.33% 和 84%。

采用赤铁矿法处理高铁溶液(30 g/L)时, 考虑减少硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 且不让溶液中游离铁离子的浓度过高(减少碱式硫酸铁的产生),  $Zn^{2+}$  浓度小于 120 g/L、温度大于 180 °C 为宜。

#### 2.4 $Mg^{2+}$ 离子浓度对硫酸亚铁结晶的影响

实验条件如下: 釜内总压 1.6 MPa、搅拌转速为 300 r/min、 $Fe^{2+}$  浓度为 30 g/L。反应温度不变, 改变镁离子的浓度, 考察  $Mg^{2+}$  浓度对硫酸亚铁结晶的影响。实验结果如图 7 和 8 所示。

由图 7 可知, 当温度为 120~160 °C 时, 随着  $Mg^{2+}$

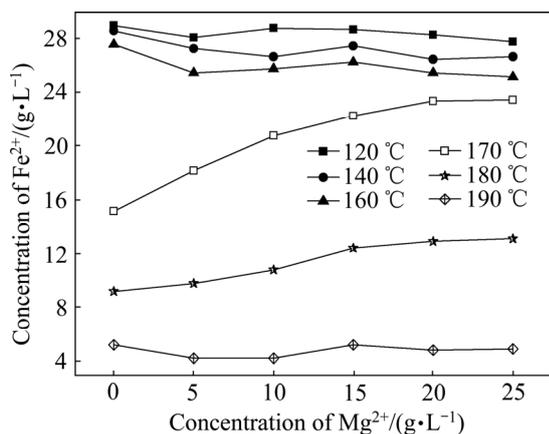


图 7 搅拌时镁离子浓度对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 7 Effect of magnesium ion concentration on crystallization of ferrous sulfate during stirring

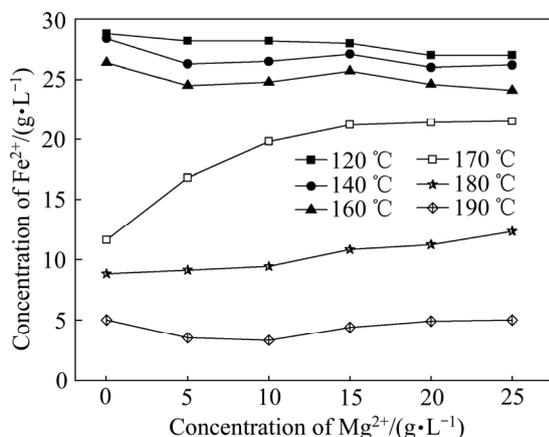


图 8 静止时镁离子浓度对硫酸亚铁结晶量的影响

Fig. 8 Effect of magnesium ion concentration on crystallization of ferrous sulfate at rest

浓度的增加硫酸亚铁的结晶量逐渐增多, 硫酸亚铁的溶解度逐渐降低。与 HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>研究有相似的结果。 $Mg^{2+}$  加入的同时也加入了  $SO_4^{2-}$ , 溶液里  $SO_4^{2-}$  的浓度增加, 促进式(3)反应向右进行, 硫酸亚铁的溶解度会降低。 $Mg^{2+}$  因同离子效应降低  $H^+$  活度, 反应式(4)不利于向右进行, 造成  $SO_4^{2-}$  的浓度相对增加而引起的硫酸亚铁的溶解度降低。

在晶体学中, 若两种原子(离子或分子)的半径差值  $\Delta r < 10\% \sim 15\%$  时, 那它们之间一般形成完美类质同相<sup>[18]</sup>。 $FeSO_4 \cdot xH_2O$  与  $MgSO_4 \cdot xH_2O$  两种晶体化学组成、电负性、电子构造和晶体构造相近, 并且  $Mg^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  的离子半径分别为  $r(Mg^{2+})=0.076$  nm、 $r(Fe^{2+})=0.065$  nm,  $\Delta r=14.5\%$ 。因此,  $Mg^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  在形成晶体时可以相互以任意比例交换, 共同结晶成均匀的、呈单一相的混合晶体, 并且不破坏原有键性与晶体结构类型<sup>[19]</sup>。当温度为 170 °C 和 180 °C 时, 硫酸镁的溶解度较大, 溶液中的  $Mg^{2+}$  浓度较高, 溶液里的  $Mg^{2+}$  取代了硫酸亚铁晶体里的铁离子, 引起硫酸亚铁结晶量的减少和溶液里铁离子浓度升高。 $Mg^{2+}$  的加入造成了硫酸亚铁的溶解度急剧减小, 由 160~170 °C 变为 170~180 °C。随着温度的升高硫酸镁的溶解度降低、硫酸镁的结晶量增加, 溶液里  $Mg^{2+}$  的浓度急剧减小, 类质同相的作用减弱。因此, 180 °C 的条件下硫酸铁溶解升高的趋势远小于在 170 °C 条件下硫酸亚铁溶解度升高的趋势。当温度达到 190 °C 时, 溶液里  $Mg^{2+}$  浓度很小, 类质同相作用很弱。随着镁离子浓度升高硫酸亚铁结晶率提高和硫酸亚铁的溶解度降低。HASEGAWA 等<sup>[14]</sup>研究硫酸亚铁在 200 °C、硫酸(0.1~0.27 mol/kg)和硫酸镁(0~7 g/kg)的条件下有相似的结果。当温度 190 °C 时, 搅拌取样和静止取样的结晶率分别为 84.33% 和 84.67%, 对比图 7 和 8 可知, 静止时硫酸亚铁的结晶量稍微高于搅拌时的结晶量。

采用赤铁矿法处理高铁溶液(30 g/L)时, 考虑减少硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 且不让溶液中游离铁离子的浓度过高(减少碱式硫酸亚铁的产生)。 $Mg^{2+}$  浓度  $\leq 20$  g/L、温度大于 180 °C 为宜。

#### 2.5 $Zn^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 共存时对硫酸亚铁结晶的影响

实验条件如下: 釜内总压 1.6 MPa、搅拌转速为 300 r/min、 $Fe^{2+}$  浓度为 30 g/L。反应温度不变, 改变  $Mg^{2+}$  的浓度和锌离子的浓度, 考察  $Mg^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  共存对硫酸亚铁结晶的影响。实验结果如图 9 和 10 所示。

由图 9 可知, 当温度小于 160 °C 时, 随着  $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的加入使硫酸亚铁的结晶量增加和硫酸亚铁的

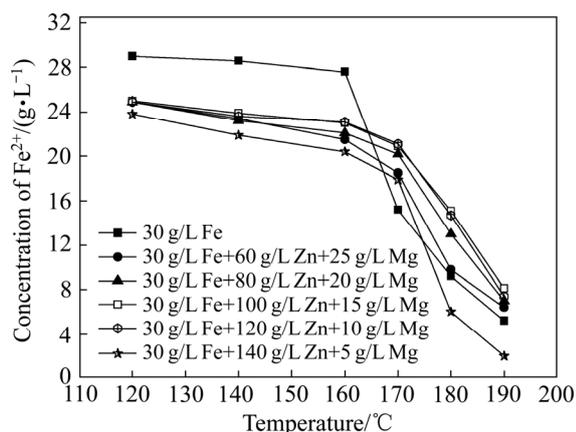


图9 搅拌时  $Mg^{2+}$  浓度和  $Zn^{2+}$  共存时对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 9 Effect of magnesium ion concentration and zinc ion coexistence on crystallization of ferrous sulfate

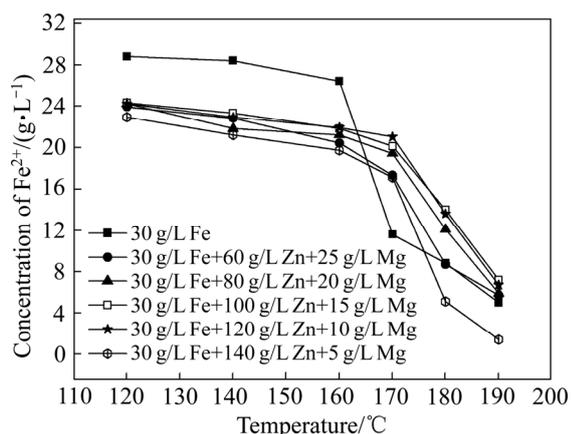


图10 静止时  $Mg^{2+}$  浓度和  $Zn^{2+}$  共存时对硫酸亚铁结晶的影响

Fig. 10 Effect of magnesium ion concentration and zinc ion on crystallization of ferrous sulfate at rest

溶解度降低,  $Mg^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  加入的同时引入了  $SO_4^{2-}$ , 溶液里  $SO_4^{2-}$  的浓度增加, 促进反应式(3)向右进行, 硫酸亚铁的溶解度会降低和结晶量增加。根据同离子效应,  $Mg^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的加入使  $H^+$  活度的降低, 不利于反应式(4)向右进行, 造成  $SO_4^{2-}$  的浓度相对增加而引起的硫酸亚铁的溶解度降低。从图9可知, 随着硫酸盐总浓度增加硫酸亚铁的结晶量增加和硫酸亚铁溶解度降低。溶液里硫酸根浓度增加, 促进反应式(3)向左进行, 硫酸亚铁的结晶量增加。当温度为  $160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的加入降低了硫酸亚铁的结晶量, 由于类质同相的作用, 溶液中的  $Mg^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  取代了硫酸亚铁晶体里部分铁原子, 引起硫酸亚铁结晶量减少。随着温度

的升高, 硫酸锌和硫酸镁大量结晶, 溶液里  $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的浓度降低, 类质同相的作用减弱, 硫酸亚铁的溶解度开始急剧减小, 造成了硫酸亚铁的溶解度急剧减小区间由  $160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$  变为  $170\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度为  $190\text{ }^\circ\text{C}$  时, 硫酸根的浓度由  $0.537\text{ mol/L}$  ( $Fe^{2+}\ 30\text{ g/L}$ ) 上升为  $2.88\text{ mol/L}$  ( $30\text{ g/L Fe}^{2+}+140\text{ g/L Zn}^{2+}+5\text{ g/L Mg}^{2+}$ ) 时, 硫酸亚铁的结晶率由  $83.22\%$  上升至  $92.45\%$ 。对比图9和10可知, 静止时硫酸亚铁的结晶量稍微高于搅拌时的结晶量。

采用赤铁矿法处理高铁溶液( $30\text{ g/L}$ )时, 考虑减少硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 且不让溶液中游离铁离子的浓度过高(减少碱式硫酸亚铁的产生)。合理控制  $Mg^{2+}$  浓度( $\leq 20\text{ g/L}$ )、 $Zn^{2+}$  浓度( $< 120\text{ g/L}$ )和温度( $> 180\text{ }^\circ\text{C}$ )。

### 3 结论

1) 搅拌对硫酸亚铁的结晶有促进作用, 静止时溶液中质点和较小的晶芽被晶体吸引, 不断向上粘附, 形成较大晶体, 促进硫酸亚铁的结晶, 有利于硫酸亚铁结晶从溶液里沉淀下来。

2) 随着温度的升高、 $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  浓度的增加硫酸亚铁的溶解度逐渐降低, 硫酸亚铁的结晶量增加。 $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的加入使硫酸亚铁溶解度急剧降低区间由  $160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$  变为  $170\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 。温度为  $190\text{ }^\circ\text{C}$  时, 硫酸根的浓度由  $0.537\text{ mol/L}$  上升为  $2.88\text{ mol/L}$  时, 硫酸亚铁的结晶率由  $83.22\%$  上升至  $92.45\%$ 。

3) 采用赤铁矿法处理高铁溶液( $30\text{ g/L}$ )时, 考虑减少硫酸亚铁的结晶量, 降低硫酸亚铁晶体对沉铁过程的影响, 且不让溶液中游离铁离子的浓度过高(减少碱式硫酸亚铁的产生)。 $Zn^{2+}$  浓度小于  $120\text{ g/L}$ 、温度大于  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $Mg^{2+}$  浓度  $\leq 20\text{ g/L}$  为宜。

### REFERENCES

- [1] 王吉坤, 冯桂林, 徐晓军. 有色金属矿产资源的开发及加工技术[M]. 昆明: 云南省科技出版社, 2000: 247-252.  
WANG Ji-kun, FENG Gui-lin, XU Xiao-jun. Development and processing technology of nonferrous metal mineral resources[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2000: 247-252.
- [2] 彭海良. 常规湿法炼锌中铁酸锌的行为研究[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(5): 20-22.  
PENG Hai-liang. Behavior of zinc ferrite in conventional

- zinc hydrometallurgy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(5): 20–22.
- [3] 王吉坤, 李存兄, 李勇, 张红耀, 黄卉, 阎江峰, 刘露, 魏昶. 高铁闪锌矿高压酸浸过程中 ZnS-FeS-H<sub>2</sub>O 系的电位-pH 图[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(2): 2–5.  
WANG Ji-kun, LI Cun-xiong, LI Yong, ZHANG Hong-yao, HUANG Hui, Jiang-feng, LIU Lu, WEI Chang. The  $\epsilon$ -pH figure of ZnS-FeS-H<sub>2</sub>O system during acid leaching under pressure of high iron sphalerite[J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2006(2): 2–5.
- [4] 王纪明, 彭兵, 柴立元, 李密, 彭宁. 锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1455–1461.  
WANG Ji-ming, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, PENG Ning. Recovery iron from Zinc leaching residues by reduction roasting and magnetic separation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1455–1461.
- [5] 魏昶, 王吉坤. 湿法炼锌理论与应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2003: 204–222.  
WEI Chang, WANG Ji-kun. Theory and application of zinc hydrometallurgy[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2003: 204–222.
- [6] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 李存兄, 李兴彬. 采用赤铁矿去除高铁闪锌矿浸出液中的铁[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2387–2392.  
YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Cun-xiong, LI Xing-bin. Iron-removal by hematite from leaching liquor of high iron sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2387–2392.
- [7] 陈家镛, 于淑秋, 伍志春. 湿法冶金中铁的分离与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 93–103.  
CHEN Jia-yong, YU Shu-qiu, WU Zhi-chun. Separation and application of iron in hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 93–103.
- [8] 彭秋荣. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 328–349.  
PENG Qiu-rong. Metallurgy of lead and zinc[M]. Beijing: Science Press, 2003: 328–349.
- [9] von ROPENACK A. Hematite-the solution to a disposal problem-an example from the zinc industry[J]. Iron Control in Hydrometallurgy, 1986: 730–741.
- [10] 张成松, 赵婷. 赤铁矿除铁法在湿法炼锌工艺中的应用[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(2): 39–41.  
ZHANG Cheng-song, ZHAO Ting. Application of the hematite process for removing iron in the zinc hydrometallurgical production[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(2): 39–41.
- [11] CHENG T C M. Production of hematite in acidic zinc sulphate media[D]. Montreal: McGill University, 2002: 246–252.
- [12] 翁臻培, 周志朝, 李和. 结晶学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 23–29.  
WENG Zhen-pei, ZHOU Zhi-chao, LI He. Crystallography[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1986: 23–29.
- [13] BRUHN G, GERLACH J, PAWLEK F. Solubilities of salts and gasses in water[J]. Z Anorg Allg Chem (in German), 1965, 337: 68–79.
- [14] HASEGAWA F, TOZAWA K, NISHIMURA T. Solubility of ferrous sulfate in aqueous solutions at high temperatures[J]. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan(Japan), 1996, 112(12): 879–884.
- [15] DUTRIZAC J E, CHEN T T. Surface and structural impurity incorporation in iron precipitates[J]. Emerging Separation Technologies for Metals and Fuels, 1993: 183–198.
- [16] UMETSU Y, TOZAWA K, SASAKI K. The hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures[J]. Can Metall Q, 1977, 16(1/4): 111–117.
- [17] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 李兴彬, 李存兄, 邱伟佳, 朱如龙. 高铁闪锌矿赤铁矿法除铁中锌离子和镁离子的影响及存在机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2906–2913.  
YANG Fan, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Xing-bin, LI Cun-xiong, QIU Wei-jia, ZHU Ru-long. Effect and existence mechanism of zinc ion and magnesium ion in iron removal from high iron sphalerite by hematite process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2906–2913.
- [18] 秦善. 晶体学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2004: 97–100.  
QIN Shan. Basis fundamentals of crystallography[M]. Beijing: Peking University Press, 2004: 97–100.
- [19] 张宇婕, 朱家文, 陈葵, 范先国, 周晓葵. 三元体系 MgSO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 的相平衡研究[J]. 化学工程, 2017, 45(1): 36–39.  
ZHANG Yu-jie, ZHU Jia-wen, CHEN Kui, FAN Xian-guo, ZHOU Xiao-kui. Metastable phase equilibrium in the aqueous ternary system MgSO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O[J]. Chemical Engineering, 2017, 45(1): 36–39.

## Crystallization behavior of ferrous sulfate at elevated temperatures in aqueous solution system

LIU Hui-yang, DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Xing-bin, WANG Chang-yin, ZENG Tao

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,  
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In view of the problems including blockage of pipes and high concentration of iron ions after iron removal caused by the crystallization of ferrous sulfate in the process of iron removal by hematite method, the effect of ferrous sulfate crystals on the process of iron precipitation was explored and the effects of static adsorption, temperature,  $Zn^{2+}$  concentration and  $Mg^{2+}$  concentration on the crystallization behavior of ferrous sulfate were studied by observing the crystallization behavior of ferrous sulfate. The results indicate that the solubility of ferrous sulfate decreases with the increase of temperature, and decreases so sharply between 160 °C and 180 °C that ferrous sulfate crystallizes. Besides, the addition of zinc ions or magnesium ions can reduce the solubility of ferrous sulfate, and the sharp decline range of the solubility of ferrous sulfate changes from 160–170 °C to 170–180 °C accordingly. And at the temperature of 190 °C, the  $Fe^{2+}$  concentration is 30 g/L, the  $Zn^{2+}$  concentration is 140 g/L, the  $Mg^{2+}$  concentration is 5 g/L, the solution  $Fe^{2+}$  concentration is 1.4 g/L, and 94.71% of the ferrous ions crystallizes.

**Key words:** ferrous sulfate; solubility; zinc ion; magnesium ion; crystallization

**Foundation item:** Projects(51804146, 51564030, 51664030, 51664029) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2014CB643404) supported by the National Basic Research Development Program of China; Project(2016FB097) supported by the Applied Basic Research of Yunnan Province, China

**Received date:** 2018-11-12; **Accepted date:** 2019-03-11

**Corresponding author:** WEI Chang; Tel: +86-13708791256; E-mail: weichang502@sina.cn

(编辑 王超)