



硫酸镁在四元体系 MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O 中的固液相平衡

彭晓华, 魏昶, 李兴彬, 邓志敢, 李旻廷, 李永勇

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 为了研究湿法炼锌涉及的四元体系 MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O 的固液相平衡及其溶液物化性质, 采用等温溶解平衡法, 分析了-15~100 °C下硫酸镁在该体系饱和时的固液相平衡关系, 测定了硫酸镁的溶解度, 并绘制了相应的溶解度曲线。结果表明: 结晶 MgSO₄·nH₂O (n=1, 6, 7) 存在的温度范围较广, 平衡固相的晶型转变对硫酸镁溶解度的影响显著。当平衡固相以 MgSO₄·7H₂O 或 MgSO₄·6H₂O 形式存在时, 硫酸镁溶解度随温度升高而增大; 当平衡固相以 MgSO₄·H₂O 形式存在时, 硫酸镁溶解度随温度升高而减小。此外, 增大硫酸浓度会抑制硫酸镁的溶解, 但可降低溶液体系的冰点。XRD 分析结果显示, 该体系在-10 °C 下的平衡固相为 MgSO₄·7H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O, 在 40 °C 和 65 °C 下的平衡固相为 MgSO₄·6H₂O 和 ZnSO₄·6H₂O, 在 90 °C 下的平衡固相为 MgSO₄·H₂O 和 ZnSO₄·H₂O。

关键词: 湿法炼锌; 硫酸镁; 四元体系; 固液相平衡; 溶解度

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1127-07 **中图分类号:** TF813; TF822; O645.12 **文献标志码:** A

引文格式: 彭晓华, 魏昶, 李兴彬, 等. 硫酸镁在四元体系 MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O 中的固液相平衡[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1127-1133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-37888

PENG Xiao-hua, WEI Chang, LI Xing-bin, et al. Solid-liquid equilibrium of magnesium sulfate in quaternary system MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1127-1133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-37888

锌的冶炼方法分为湿法冶金和火法冶金, 目前世界上 85% 的锌产自湿法炼锌^[1]。湿法炼锌主要由焙烧、浸出、净化和电解沉积等工序组成。镁在锌精矿中主要以白云石(CaMg(CO₃)₂)和硅酸盐矿物存在, MgO 含量(质量分数)保持在 0.10%~0.80%^[2]。在浸出阶段, 镁溶解进入湿法炼锌系统。在工业生产中, 由于缺少有效的净化除镁措施, 且 Mg²⁺ 电极电位比 Zn²⁺ 负, 导致钙镁等碱金属离子会在溶液循环中不断富集^[3-4]。当 Mg²⁺ 浓度大于 20 g/L 时^[5], Mg²⁺ 会对湿法炼锌系统造成极大危害。Mg²⁺ 浓度增大将导致溶液密度和黏度增大, 严重影响液固分

离^[6-8]。在溶液循环过程中, 由于局部温度降低, Mg²⁺ 以硫酸镁形式结晶析出, 沉积在管道、溜槽和换热设备表面, 导致管道截面积缩小及换热设备换热能力降低^[9]。在净化过程中, 硫酸镁会降低锌粉反应活性, 增加锌粉的消耗量^[10]。此外, 在电解沉积过程中, Mg²⁺ 浓度升高会阻碍 Zn²⁺ 的迁移, 导致溶液电导率下降、槽电压升高和电流效率降低^[11-13]。此外, Mg²⁺ 浓度升高还会促进阴极析氢反应, 降低电流效率^[14]。

湿法炼锌涉及的温度在室温和 100 °C 之间, 且酸度和 Zn²⁺ 的浓度分别在 20~160 g/L 和 48~155 g/L

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1900402); 国家自然科学基金资助项目(51804146, 51964029, 51964031)

收稿日期: 2021-03-18; **修订日期:** 2021-08-06

通信作者: 魏昶, 教授, 博士; 电话: 0871-65188819; E-mail: weichang502@sina.com

之间变化。这些因素使得硫酸镁在湿法炼锌过程中的行为不可预测并且难以控制,但硫酸镁结晶的本质是液固相平衡。目前,主要的除镁方法有精矿酸洗法^[15-16]、氟化盐沉淀法^[17-21]、中和除镁法^[22-23]、溶剂萃取法^[24]和冷却结晶除镁^[6, 25]等。

随着环保法规和排放标准日趋严格,传统湿法炼锌工艺除镁技术带来的二次废渣、废水污染等问题越来越突出,迫使企业必须研发绿色环保、清洁高效的除镁技术,因此,冷冻结晶除镁技术具有很好的发展前景。但目前由于湿法炼锌涉及的四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的相平衡及其溶液物化性质研究不够完善,特别是在 $-20\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下多种硫酸盐共存时,多元复杂硫酸盐溶液体系的溶解度数据、液固相平衡及相图研究均未见报道,而传统简单的二元体系溶解度数据及其相图不能作为多种硫酸盐三元、四元体系结晶除镁的理论依据。因此,关于溶液物化性质及相平衡等相关基础研究的缺乏长期以来制约了湿法炼锌除镁新技术的发展。

为了满足更全面的溶解度数据需求,本研究采用等温溶解平衡法测定了 $-15\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫酸镁在四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度,并绘制溶解度曲线,考察了温度、 Zn^{2+} 浓度、酸度以及平衡固相对硫酸镁溶解度的影响,并对平衡固相进行 XRD 分析。希望本研究得到的基础数据对湿法炼锌除镁新技术的研发具有指导意义。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

试剂:无水硫酸镁(MgSO_4 含量 $\geq 99.0\%$, AR, 天津市大茂化学试剂厂);七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量 $\geq 99.5\%$, AR, 天津市光复精细化工研究所);硫酸(H_2SO_4 含量为 $95\%\sim 98\%$, AR, 重庆川东化工有限公司)。

仪器:低温恒温反应浴(DFY-5/40;控温精度 $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$, 用精密温度计校验;上海保玲仪器设备有限公司);数显磁力搅拌油浴锅(SHJ-6A;控温精度 $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$, 用精密温度计校验;金坛市盛威实验仪器厂);循环水式多用真空泵(SHZ-D(III);上海锦赋实验仪器设备有限公司)。电热鼓风干燥箱(101-1A;天津天泰仪器有限公司)。

1.2 实验方法

采用恒温溶解平衡法在 $-15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行硫酸镁在四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中的液固相平衡实验。量取 50 mL 定量配置的三元 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 溶液加入锥形瓶中,然后在室温下加入一定量的硫酸镁作为初始固相;搅拌至硫酸镁完全溶解后,将溶液移至 50 mL 比色管中,将盛有样品溶液的比色管放置到已校准的低温恒温反应浴中进行恒温结晶以达固液相平衡。配制代表性溶液 ZnSO_4 (1.0 mol/L)- H_2SO_4 (1.5 mol/L)- H_2O 分别进行 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 下的平衡实验。平衡时间通过预实验确定,以 12 h 为平衡时间进行实验。定期吸取上清液进行 EDTA 容量法分析,以其 Mg^{2+} 浓度恒定不变作为达到液固相平衡的标志,得到平衡时间曲线如图 1 所示。实验达到平衡后吸取平衡液相测定最终的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度,剩余样品经真空抽滤得到平衡固相,将平衡固相自然干燥后进行 XRD 分析。

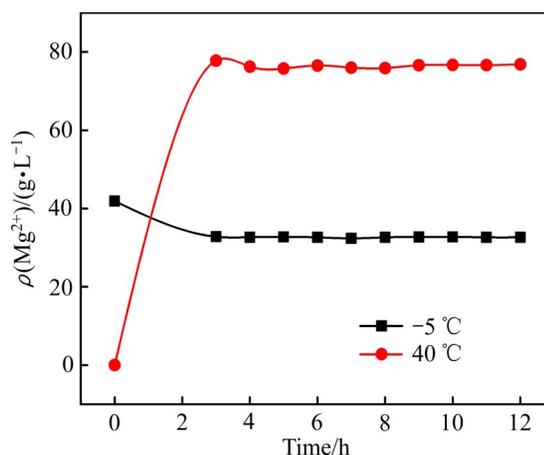


图1 液固相平衡时间曲线

Fig. 1 Time curves of solid-liquid equilibrium

$30\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下,硫酸镁在四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中的液固相平衡实验原理同上述。量取 50 mL 定量配置的三元 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 溶液加入锥形瓶中,将锥形瓶放置到数显磁力搅拌油浴锅中,在各目标温度(如 $30\text{ }^\circ\text{C}$)下以 30 min 的反应时间间隔逐步加入加入初始固相硫酸镁进行恒温溶解以达到液固相平衡;待溶液中有固相剩余时,停止加入硫酸镁。液固相平衡的确定、平衡液相和平衡固相的分析与 $-15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下的液固相平衡实验采用相同的方法。实验中移取上清液和真空抽滤的仪器事先在目标温度下加热 30 min 。

2 结果与讨论

2.1 温度对硫酸镁溶解度的影响

湿法炼锌过程中, 温度和 Zn^{2+} 浓度变化范围广。锌在浸出工序被浸出(浸出前电解废液中 $c(\text{Zn}^{2+})=0.74\sim 0.80\text{ mol/L}$; 浸出后的硫酸锌溶液中 $c(\text{Zn}^{2+})=2.0\sim 2.37\text{ mol/L}$), 在电解工序被电解沉积, 湿法炼锌和冷冻结晶除镁涉及温度范围为 $-15\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。实验测定了 $-15\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫酸镁在四元系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.2\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(1.5\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度数据, 并作出相应的硫酸镁溶解度曲线, 如图2所示。

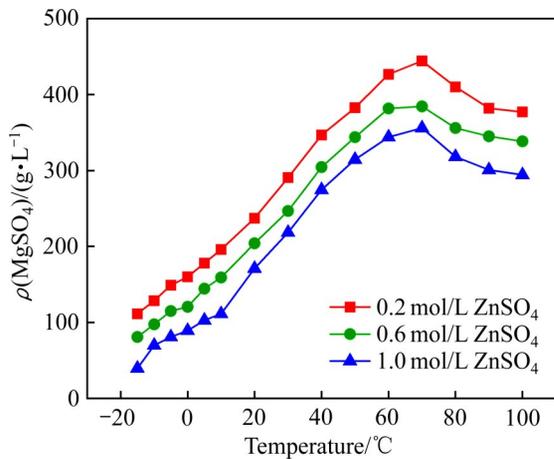


图2 硫酸镁在四元系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4(1.5\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度曲线

Fig. 2 Solubility of magnesium sulfate in quaternary system $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4(1.5\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$

从图2可以看出, 对于给定的初始 ZnSO_4 浓度, 硫酸镁的溶解度随温度的升高而呈现出先增大后减小的趋势, 与硫酸镁在纯水中的溶解度曲线变化趋势类似。因为平衡固相 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 6, 7$) 的晶型转变对硫酸镁溶解度有影响, 所以当温度小于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 平衡固相主要以 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 硫酸镁的溶解度随着温度的升高而增大; 当温度等于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硫酸镁溶解度达到最大值; 而温度大于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 平衡固相主要以 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 硫酸镁的溶解度随温度的升高而逐渐减小。由图2可以初步判定, 硫酸镁在体系中的溶解度随初始 ZnSO_4 浓度的增大而减小。

图2中的曲线簇可以大致分为三段, 即 Δt_1 (表

示 $-15\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 10\text{ }^\circ\text{C}$ 的曲线簇)、 Δt_2 (表示 $10\text{ }^\circ\text{C} < t \leq 70\text{ }^\circ\text{C}$ 的曲线簇) 和 Δt_3 (表示 $70\text{ }^\circ\text{C} < t \leq 90\text{ }^\circ\text{C}$ 的曲线簇)。其中, Δt_3 对应的曲线簇, 平衡固相主要以结晶 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 硫酸镁溶解度随体系中初始 $c(\text{ZnSO}_4)$ 的变化范围相对较宽, 其次是 Δt_1 对应的曲线簇, Δt_2 对应的曲线变化范围相对较窄。对锌电积废液 ($c(\text{Zn}^{2+})=0.73\sim 0.79\text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.53\sim 1.63\text{ mol/L}$), 可采用 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 进行冷冻结晶除镁。

2.2 ZnSO_4 浓度对硫酸镁溶解度的影响

实验测定了 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 硫酸镁在溶液 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.2\text{ mol/L}, 0.4\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 0.8\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(1.0\text{ mol/L}, 1.5\text{ mol/L}, 2.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度, 并绘出相应温度下的溶解度曲线如图3所示。

从图3可以看出, 在任一温度下, 硫酸镁的溶解度随体系中初始 ZnSO_4 浓度的增大而逐渐减小。增大初始 ZnSO_4 浓度, 相应地增加 SO_4^{2-} 的数量, 由于同离子效应, 导致溶液 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 溶解硫酸镁的能力降低。其中, 三元系 $\text{ZnSO}_4(0.2\text{ mol/L}, 0.4\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 0.8\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 溶液在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 已经结冰, 无相关溶解度曲线。而溶液 $\text{ZnSO}_4(0.2\text{ mol/L}, 0.4\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 0.8\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(1.5\text{ mol/L}, 2.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 下未到达冰点。因此, 增大硫酸浓度可以降低溶液体系的冰点。VIELMA 等^[26]进行了 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的冰点测量, 得到了溶液体系冰点随硫酸浓度的增大而降低的结论。由图3可以初步判定, 增大溶液体系中硫酸浓度, 将降低溶液对硫酸镁的溶解能力。

2.3 H_2SO_4 浓度对硫酸镁溶解度的影响

湿法炼锌过程中, 硫酸的浓度在弱酸浸出时的 $20\sim 30\text{ g/L}$ 到电解沉积时的 $150\sim 170\text{ g/L}$ 之间变化。实验测定了 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫酸镁在四元系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.8\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(0.1\text{ mol/L}, 0.2\text{ mol/L}, 0.3\text{ mol/L}, 0.4\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 0.8\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L}, 1.2\text{ mol/L}, 1.4\text{ mol/L}, 1.6\text{ mol/L}, 1.8\text{ mol/L}, 2.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度数据, 并绘制溶解度曲线如图4所示。

从图4可以看出, 在两种温度下, 随着 H_2SO_4 浓度的增大, 硫酸镁在四元系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.8$

mol/L)-H₂SO₄-H₂O中的溶解度逐渐降低。在-10℃下进行冻结结晶除镁,当体系中初始c(H₂SO₄)小于1.0 mol/L时,其水盐体系MgSO₄-ZnSO₄(0.8 mol/L)-H₂SO₄-H₂O已达到冰点,无需进行实验;当初始硫酸浓度大于1.0 mol/L时,硫酸镁的溶解度随硫酸浓度的增大而逐渐降低。同时可以看出,增大体系中硫酸浓度可以降低溶液的冰点。在90℃下,硫

酸镁溶解度曲线有近似平台的区间出现,但曲线的趋势是逐渐降低的。

3 平衡固相表征

对-10℃、40℃、65℃和90℃时的平衡固相进行XRD分析,其分析结果如图5所示。从图5可

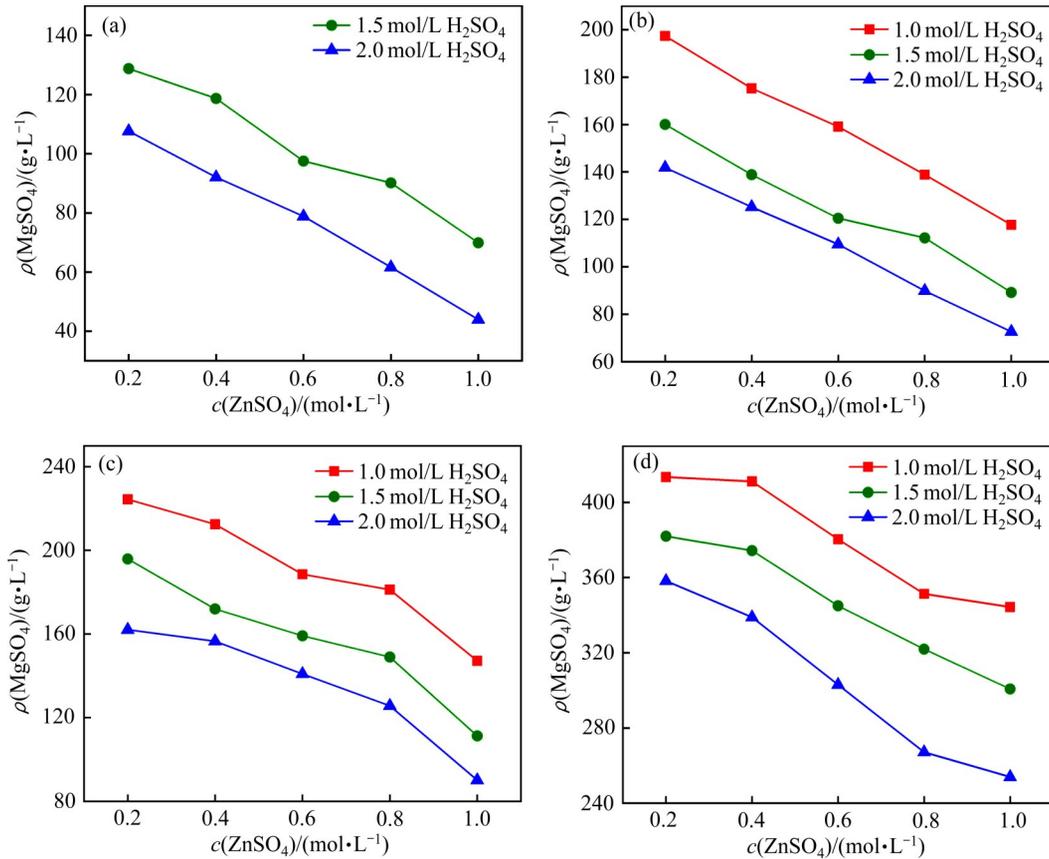


图3 不同温度下硫酸镁在四元系MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O中的溶解度曲线

Fig. 3 Solubility of magnesium sulfate in quaternary system of MgSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O at different temperatures: (a) -10℃; (b) 0℃; (c) 10℃; (d) 90℃

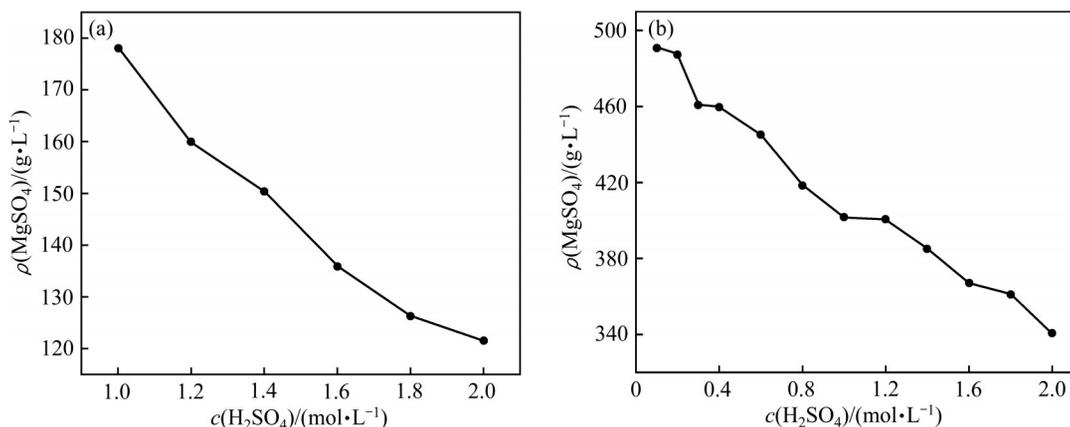


图4 -10℃和90℃下硫酸镁在四元系MgSO₄-ZnSO₄(0.8 mol/L)-H₂SO₄-H₂O中的溶解度曲线

Fig. 4 Solubility curves of magnesium sulfate in quaternary system MgSO₄-ZnSO₄(0.8 mol/L)-H₂SO₄-H₂O at -10℃ (a) and 90℃ (b)

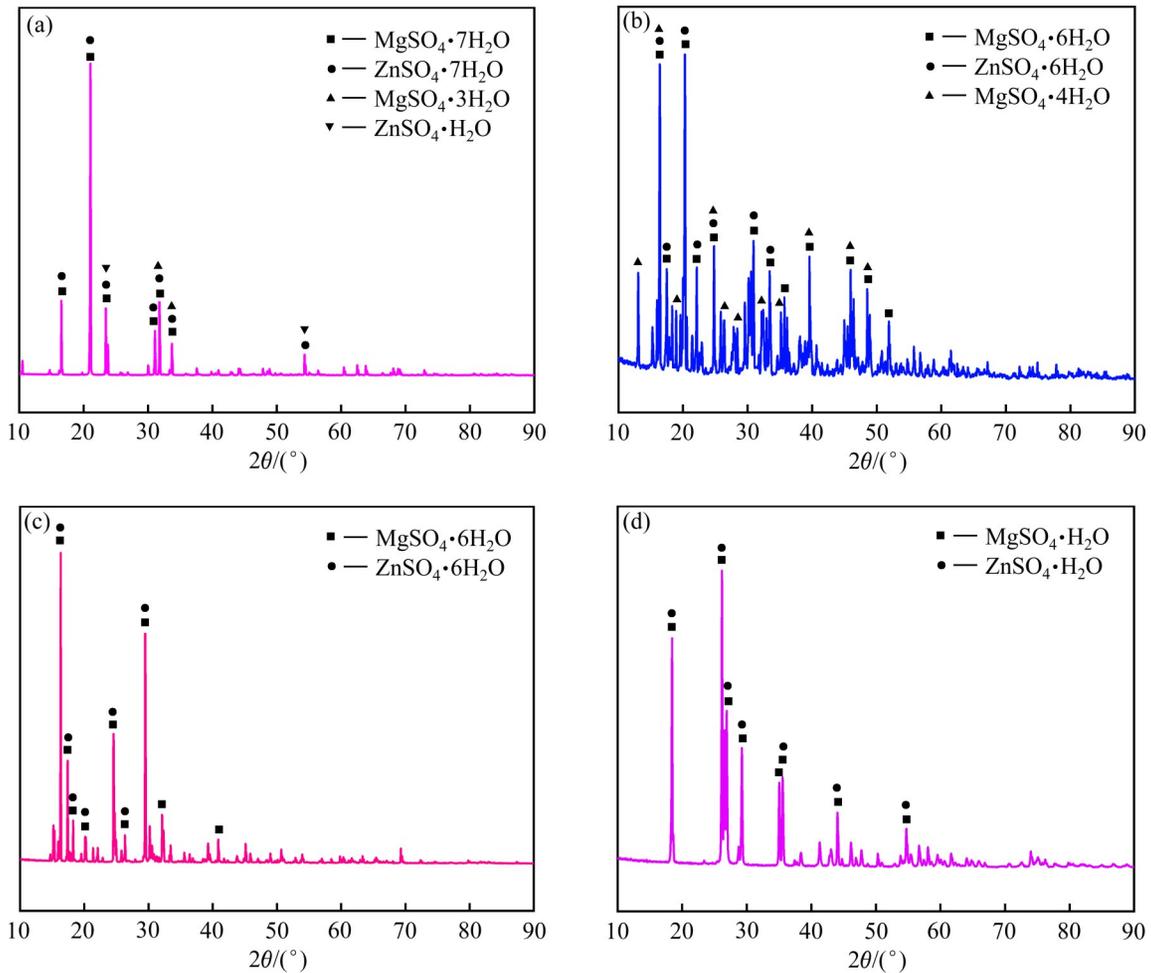


图5 不同温度下平衡固相的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of equilibrium solids at different temperatures: (a) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $65\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$

以看出, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的固相成分主要为 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 以及少量的 $\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$; $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的固相成分主要为 $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 以及少量的 $\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的平衡固相成分为 $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的平衡固相成分为 $\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 。由此可知, 硫酸镁结晶的同时会诱导硫酸锌结晶, 平衡固相是硫酸镁和硫酸锌水合物混合结晶形成的复盐。

4 结论

1) 硫酸镁在四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.2\text{ mol/L}, 0.6\text{ mol/L}, 1.0\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4(1.5\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{O}$ 中溶解度随温度的变化与 $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶型转变有关。当温度低于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 平衡固相以

$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 硫酸镁的溶解度随温度升高而升高; 当温度高于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 平衡固相以 $\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 硫酸镁的溶解度逐渐降低。

2) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 增大四元系 $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4(0.8\text{ mol/L})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中的初始硫酸浓度和初始硫酸锌浓度时, 由于增加了同种离子 SO_4^{2-} 的数量, 因此对硫酸镁的溶解度起到抑制作用。同时, 增大体系中初始硫酸浓度可以降低溶液的冰点。

REFERENCES

- [1] JAMES S E, WATSON J L, PETER J. Zinc production—A survey of existing smelters and refineries[M]//Lead-Zinc 2000. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2013: 203–226.

- [2] «铅锌冶金学»编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 19, 73, 318–319.
Editorial Committee of *Lead-Zinc Metallurgy*. Lead-zinc metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003: 19, 73, 318–319.
- [3] 张怀伟, 王吉坤, 李 勇. 金属杂质离子对长周期锌电积的影响[J]. 中国有色冶金, 2008, 37(4): 35–38.
ZHANG Huai-wei, WANG Ji-kun, LI Yong. Impact of metal ions impurities on long cycle zinc electrowinning[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 37(4): 35–38.
- [4] 王少龙, 雷 霆, 施 哲, 等. 湿法炼锌过程中钙镁行为及其去除措施[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 1–4.
WANG Shao-long, LEI Ting, SHI Zhe, et al. Behavior and removal of calcium and magnesium in zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 1–4.
- [5] 李 春, 李自强, 刘小平, 等. 溶剂萃取法从锌电积废液中分离钙镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2000(6): 20–22, 30.
LI Chun, LI Zi-qiang, LIU Xiao-ping, et al. Study on the separation of calcium and magnesium from zinc electrowinning wastewater by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2000(6): 20 – 22, 30.
- [6] 孙明生. 硫酸锌溶液冷却结晶除钙镁生产实践[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(3): 13–16.
SUN Ming-sheng. Practice of calcium and magnesium removal by cooling crystallization of zinc sulfate solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(3): 13–16.
- [7] 田 林, 谢 刚, 李荣兴, 等. 镁对电沉积锌的影响[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(Special Issue): 212–215.
TIAN Lin, XIE Gang, YU Xiao-hua, et al. Effect of magnesium ion on electrodeposited zinc[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(Special Issue): 212–215.
- [8] 何艳明. 建水陈官冶炼厂5000 t/a电锌工程脱镁方法的选择[J]. 有色金属设计, 1995, 22(1): 32–34.
HE Yan-ming. Selection of magnesium removal method for 5000 t/a electric zinc project of Jianshui Chenguan Smelter [J]. Nonferrous Metals Design, 1995, 22(1): 32–34.
- [9] 高建雄, 李林波, 方 钊, 等. 湿法炼锌过程钙镁结晶机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(7): 1–4.
GAO Jian-xiong, LI Lin-bo, FANG Zhao, et al. Crystallization mechanism of calcium and magnesium in zinc hydrometallurgy process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(7): 1–4.
- [10] 郑雪梅, 马爱元, 李 志, 等. 湿法炼锌中镁去除现状与发展[J]. 世界有色金属, 2017(19): 6–7.
ZHENG Xue-mei, MA Ai-yuan, LI Zhi, et al. Research on remove magnesium in the process of zinc hydrometallurgy[J]. World Nonferrous Metals, 2017(19): 6–7.
- [11] 付运康. 杂质镁对锌电解的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998(1): 17–18.
FU Yun-kang. The influence of impurity magnesium on zinc electrolysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1998(1): 17–18.
- [12] 谢 刚, 林 艳, 崔 焱, 等. 锌电积过程中 Mg^{2+} 吸附促进析氢反应的影响机理[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(Special Issue): 216–221.
XIE Gang, LIN Yan, CUI Yan, et al. Mechanism study on the effect of Mg^{2+} adsorption on accelerating hydrogen evolution reaction in zinc electrowinning process[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(Special Issue): 216–221.
- [13] 田 林, 谢 刚, 俞小花, 等. 复合添加剂对含镁硫酸锌电积的影响[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 987–992.
TIAN Lin, XIE Gang, YU Xiao-hua, et al. Effect of composite additives on zinc electrodeposition from zinc sulfate electrolyte containing magnesium ions[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(5): 987–992.
- [14] 周中华, 苏腾飞. 高镁对锌电积的影响及控制[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(5): 29–31, 36.
ZHOU Zhong-hua, SU Teng-fei. Effect of high-magnesium on zinc electro-winning and its control[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(5): 29–31, 36.
- [15] 王乾坤, 马荣骏. 高镁硫化锌矿中镁的赋存状态及预处理脱镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1993(6): 41–44, 8.
WANG Qian-kun, MA Rong-jun. Study on the occurrence state and pre-removal of magnesium in zinc sulfide ore with high magnesium content[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1993(6): 41–44, 8.
- [16] 张博亚, 王吉坤. 湿法炼锌过程中镁去除的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(6): 13–15.
ZHANG Bo-ya, WANG Ji-kun. Research on magnesium removing from zinc hydrometallurgical process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2007(6): 13–15.
- [17] 沈强华, 张 旭. 氟化沉淀法净化硫酸锌溶液中钙镁的热力学分析[J]. 昆明理工大学学报, 2000, 25(4): 25–28.
SHEN Qiang-hua, ZHANG Xu. Thermodynamics analysis of removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} from zinc sulphate aqueous solution with fluoride precipitation[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2000, 25(4): 25–28.
- [18] Γ M K, 刘国鼎. 用氟化物沉淀法净化硫酸锌溶液除钙、镁[J]. 株冶科技, 1995(3): 29–30.
Γ M K, LIU Guo-din. Use fluoride precipitation to remove calcium and magnesium to purify zinc sulfate solution[J]. Science & Technology of Zhuzhou Smelter, 1995(3): 29–30.
- [19] EKSTEEN J J, PELSER M, ONYANGO M S, et al. Effects of residence time and mixing regimes on the precipitation

- characteristics of CaF_2 and MgF_2 from high ionic strength sulphate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/2/3/4): 104–112.
- [20] BOOSTER J L, VAN SANDWIJK A, REUTER M A. Magnesium removal in the electrolytic zinc industry[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(5): 517–526.
- [21] SHIBATA N, SATO H, SAKAKI S, et al. Theoretical study of magnesium fluoride in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(35): 10553–10559.
- [22] SHARMA K D. An approach to reduce magnesium from zinc electrolyte with recovery of zinc from disposed residue of an effluent treatment plant[J]. Hydrometallurgy, 1990, 24(3): 407–415.
- [23] MATTHEW I G, NEWMAN O M G, PALMER D J. Water balance and magnesium control in electrolytic zinc plants using the E. Z. selective zinc precipitation process[J]. Metallurgical Transactions B, 1980, 11(1): 73–82.
- [24] YU J, LIU D. Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic acid[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(5/6): 712–717.
- [25] 俞娟, 覃雪莲, 李林波. 锌的常压富氧直浸工艺及钙镁结晶特征研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(4): 287–291.
- YU Juan, QIN Xue-lian, LI Lin-bo. Direct leaching process of zinc at atmospheric pressure and oxygen enriched and characteristics of calcium-magnesium crystals[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(4): 287–291.
- [26] VIELMA T, SALMINEN J, LASSI U. Freezing point depression in the ternary $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 132: 276–280.

Solid-liquid equilibrium of magnesium sulfate in quaternary system $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

PENG Xiao-hua, WEI Chang, LI Xing-bin, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, LI Yong-yong

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

Abstract: In order to investigate phase equilibrium behavior of the quaternary $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system and provide the data of physical and chemical properties to zinc hydrometallurgy, the solid-liquid equilibrium of magnesium sulfate in the $\text{MgSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system was studied in the temperature range from $-15\text{ }^\circ\text{C}$ to $100\text{ }^\circ\text{C}$ by isothermal equilibrium. The solubility of magnesium sulfate was measured and the corresponding solubility curves were pictured. The results reveal that $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 6, 7$) crystals exist in a wide temperature range, and the crystal transition of the equilibrium solid phase has a significant effect on the solubility of magnesium sulfate. In addition, the dissolution of magnesium sulfate is suppressed by increasing the H_2SO_4 concentration, but the freezing point of the solution can be lowered. The XRD patterns show that the crystalline compositions at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ are $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, those at $40\text{ }^\circ\text{C}$ and $65\text{ }^\circ\text{C}$ are $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and those at $90\text{ }^\circ\text{C}$ are $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Key words: zinc hydrometallurgy; magnesium sulfate; quaternary system; solid-liquid equilibrium; solubility

Foundation item: Project(2018YFC1900402) supported by the National Key Research and Development Program of China; Projects(51804146, 51964029, 51964031) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-03-18; **Accepted date:** 2021-08-06

Corresponding author: WEI Chang; Tel: +86-871-65188819; E-mail: weichang502@sina.cn

(编辑 何学锋)