



重金属湿法冶金过程中钙镁结晶的工业现状及相关相图研究进展

王文磊^①, 曾德文^{①*}, 杜勇^②, 陈启元^①

① 中南大学化学化工学院, 长沙 410083

② 中南大学相图及材料设计与制备科学中心, 长沙 410083

*通讯作者, E-mail: dewen_zeng@hotmail.com

收稿日期: 2010-04-19; 接受日期: 2010-05-31

摘要 首先介绍湿法冶金和材料制备过程中钙镁结晶危害的工业现状及其对溶液化学和结晶相化学基础研究的要求, 然后系统地评述相关体系溶液化学和相化学基础研究的进展. 接着在作者的系统工作及文献结果分析基础上指出: 钙在重金属硫酸盐体系高温溶解度的实验研究、能描述硫酸盐离子缔合的合理热力学预测模型、硫酸盐水溶液结构的光谱和量子化学研究、以及硫酸盐水溶液高温下水的活度测定等是未来研究工作的重点. 这些研究工作将加深对重金属湿法冶金过程中钙镁结晶危害行为及规律的认识, 为廉价、环保地避免钙镁结晶危害的新工艺开发奠定了重要基础.

关键词

硫酸盐
湿法冶金
相图

1 引言

地壳中钙元素的丰度在 4%~5% 左右, 列所有元素的第 5 位, 是一般常见重金属丰度的数千倍. 钙在矿物资源以及天然水中大量地存在, 在湿法冶金过程中不可避免地被带入到电解质水溶液中. 重金属(如铜、锌、镍等)湿法冶金一般在硫酸盐或硫酸盐与氯化物混合介质中进行, 与重金属硫酸盐相比, 硫酸钙的溶解度一般较小, 但又不像硫酸钡一样小到根本不溶出来的程度. 与绝大部分重金属硫酸盐不一样, 硫酸钙的溶解度在纯水中往往随温度的升高而降低, 而在纯硫酸溶液中, 其溶解度依晶型、硫酸浓度不同, 时而随温度升高而升高, 时而降低. 这些特性使得硫酸钙在水溶液中的相平衡行为与绝大部分重金属硫酸盐不同, 导致的钙结晶危害体现在两方面: (1) 在生产设备或产品表面结垢, 堵塞管道, 阻隔传热, 严重时经常导致生产无法正常进行; (2) 与产品一起结晶, 降低产品质量. 在以往的工业生产中, 制备的初级结晶产品对钙没有特殊的要求, 但随着它

们在电子、电磁(池)材料中的广泛应用, 对钙的较严格的限量已提到议事日程. 同时, 消除设备上钙结晶将导致工厂大量的人力物力消耗, 在劳动力成本日益提高的今天这些危害将变得日见明显.

硫酸钙结晶的科学本质是硫酸钙在固液相之间的热力学和动力学平衡. 围绕着硫酸钙溶解度相平衡的研究自 20 世纪初以来就一直在进行之中. 以往的研究主要集中在低温、简单体系的单种晶型的溶解度行为, 对在复杂的实际工艺条件下怎样避免硫酸钙的生成研究得较少, 这就导致了基础研究和工程应用技术需求的脱节. 为此, 我们拟从工程应用和相图基础研究两个方面, 系统论述重金属湿法冶金过程对硫酸钙结晶基础理论的需求, 以及硫酸钙在重金属硫酸盐水溶液中溶解度相图基础研究的进展及研究盲区. 本工作目的是开启硫酸钙在重金属硫酸盐体系溶解度相转移的热力学和动力学规律的系统研究, 为最终解决重金属湿法冶金过程中钙结晶危害奠定完备的相图基础.

2 钙镁结晶危害的工业现状

2.1 硫酸铜生产过程

饲料级硫酸铜 (GB 8249-1987), 在用作杀虫剂等普通用途时对杂质钙含量没有特别的要求. 但随着应用要求的提高, 诸如金川公司等单位起草的硫酸铜(冶金副产品)行业标准(YS/T 94-2007), 明确了产品中钙的限量, 即一级品含钙不大于 0.05% 和优等品不大于 0.02%. 电镀用硫酸铜(HG/T 3592-1999)对钙含量提出了更高的要求(<0.0005%). 从含铜工业废液中提取回收的结晶硫酸铜往往含有大量的硫酸钙, 如我国某公司用于生产硫酸铜的废液含钙量高达 $0.7\sim 0.9\text{ g L}^{-1}$. 用这样的废液直接蒸发浓缩结晶硫酸铜, 产品中钙含量往往高达 0.05% 以上. 大致的原因是: 当溶液在高温浓缩时, 硫酸钙达到过饱和, 最后随硫酸铜一起结晶析出. 人们研究了各式各样的从硫酸铜溶液中除钙方法, 如用氟化物除钙, 但由于溶液中含有过高的镁, 需消耗大量的氟盐而导致除钙成本太高. 为了除钙, 人们也采用多段浓缩结晶重结晶的方法^[1-3], 使产品达到国家工业级标准(GB-437-80). 用这些方法除钙, 每吨结晶硫酸铜的成本将增加数百元, 仅在我国每年就有数十万吨的硫酸铜产量, 其除钙成本十分可观. 在此, 我们关注的一系列问题是: 是否一定要通过重结晶才能使产品钙含量不超标? 当溶液中含钙量在多少浓度以下时, 可使一次结晶的产品达标? 在高温下硫酸铜溶液中钙的溶解度为多少? 其随温度而变化的规律如何? 当溶液中含一定量硫酸时, 其溶解度变化规律又如何? 要回答这些问题, 就需要用到四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及其三元子体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和二元子体系 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的温度-成分相图.

2.2 锌湿法冶金过程

在锌湿法冶金过程中, 钙结晶的危害同样是众所周知的^[4-8]. 在高温、高酸的浸出阶段, 大量锌焙砂中的钙以硫酸钙形式进入到浸出液中, 而在净化阶段, 随着温度的降低, 硫酸钙在溜槽、管道和滤布处大量结晶, 危害设备的正常运行. 杨景在“湿法炼锌过程钙镁结晶的危害及对策”一文中写道: “管道结晶速度可高达 1 mm d^{-1} , $\Phi 125\text{ mm}$ 的管道在短短的一个月就可降为 $\Phi 65\text{ mm}$, 送液能力下降 75%, 电解液冷

却塔平均 40 d 就要清理一次, 牵涉到管道、设备、槽罐结晶清理的定员多达 50 人, 钙镁的结晶已消耗大量的人力、物力, 生产相当被动, 生产成本居高不下”^[7]. 他认为, 在钙镁结晶中含量最高的成分其实是碱式硫酸锌, 约占结晶的 20%~40%, 其次是钙镁结晶, 约占结晶总量的 25%, 而在钙镁结晶中, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量又占绝大多数(~90%), $\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 只占少部分(~10%).

文献[8]指出, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在一定浓度的硫酸锌溶液中的溶解度是随温度的升高而增大, 这也许是中浸液由高温向较低温的净化工段转移的过程中形成二水硫酸钙结晶的原因. 但是, 经过 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的高温焙烧, 焙砂中的硫酸钙应为无水硫酸钙, 其溶解度在纯水中是很低的^[9], 那么, 无水硫酸钙在硫酸锌溶液中的溶解度是多少呢? 它是怎样进到硫酸锌溶液中的? 再者, 按 Freyer 等^[9]的严正评述, 在纯硫酸钙水溶液中, 二水硫酸钙和无水硫酸钙的热力学稳定相转换温度在 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 高于此温度段, 无水硫酸钙是稳定的. 但是, 在中浸液流向净化工段过程中, 在温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的管壁上生成的却是二水硫酸钙, 这又是为什么? 溶液中硫酸锌的存在是怎样影响硫酸钙各相之间的转换温度的呢? 要回答这些问题, 就必需知道无水硫酸钙及其水化物在硫酸锌溶液以及在酸性硫酸锌溶液中的溶解度相图.

为进一步确证湿法炼锌过程钙镁渣中成分, 我们系统地取样分析了国内主要湿法炼锌厂的钙镁渣成分, 其 X 射线衍射结果如图 1 所示.

图 1A 为株洲冶炼厂中浸液溜槽钙镁渣的 XRD 分析结果. 所取渣样经抽滤硫酸锌溶液、自然风干后

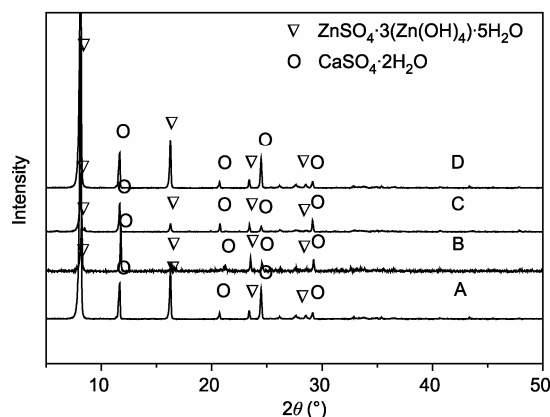


图1 我国冶炼厂钙结晶渣 X 光衍射谱图

直接进行 XRD 分析. 可见, 结晶渣的主要成分为碱式硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 文献[7]中所述的碱式硫酸锌应该就是 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 值得指出的是, 在渣中并未检出想象中的硫酸镁和碳酸钙, 即便有, 含量也应该很低.

图 1B 为河南豫光锌业有限公司锌中浸液溜槽钙镁渣的 XRD 分析结果. 由分析图谱得知, 结晶渣的主要成分为碱式硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 其结晶渣与株洲冶炼厂结晶渣的成分相同, 但二水硫酸钙含量比株冶的要高.

取葫芦岛有色金属集团有限公司锌湿法冶炼钙结晶渣用 XRD 分析, 所得如图 1C 所示. 由图谱可知, 结晶渣的主要成分为碱式硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 并含有少量的其他重金属杂质的碱式硫酸盐. 郭天立等^[5]深入研究了葫芦岛有色金属集团有限公司湿法炼锌工艺中钙镁杂质的危害, 指出在钙镁结晶中碱式硫酸锌是以 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形式存在. 依据我们的分析结果, 准确的碱式硫酸锌分子式应为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

取甘肃白银有色集团有限公司现场结晶渣进行 XRD 分析. 结果如图 1D 所示. 分析结果显示, 结晶渣的主要成分是碱式硫酸锌和二水硫酸钙, 表明在其生产工艺中, 有二水硫酸钙和碱式硫酸锌等其他难溶物的形成.

以上分析表明: 几乎所有锌冶炼厂从中浸液到新液段的结晶渣的主要成分为碱式硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 3(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 再对样品进行荧光光谱分析表明: 结晶渣中除含有大量的碱式硫酸锌和硫酸钙外, 未见硫酸镁的出现.

2.3 硫酸锰生产过程

一水硫酸锰主要用作饲料, 其中对钙含量没有要求. 但最近人们希望把它们增值加工成做电磁材料的硫酸锰, 其钙含量要求在 0.01% 以下. 传统的分离锰和钙镁的方法是先向硫酸锰溶液中加入草酸盐、氟化盐、磷酸盐以及它们的混合物^[10-12], 除钙镁后的溶液用碳酸氢铵沉淀, 制得的碳酸锰一般都能达到软磁铁氧体用碳酸锰的标准(HG/T 2836-1007). 赵立新等^[10]提出了以苯二酚生产中副产含锰废水为

原料生产高纯碳酸锰的除钙工艺, 设计出有效的复合除钙剂. 使产品中钙含量达到了 GB10503-89I 型标准. 罗昌璃等^[11]用加硫化钡和氟盐的两步法提纯硫酸锰溶液, 得到了含钙重量百分含量为 0.021% 的一水硫酸锰产品. 胡国荣等^[12]更加明确了综合除钙剂中氟化铵、草酸铵和磷酸二氢铵含量的配比, 制得的高纯碳酸锰符合 HG/T 2836-1997 I 型标准, 产品中钙的重量百分含量为 0.012%. 由此看出, 加入氟盐, 可以大大降低硫酸锰产品中钙的含量, 但仍难以达到生产电池材料用的高纯锰的要求, 同时, 当溶液中含有大量的镁时, 氟盐消耗会更多, 成本更大. 李朋恺等^[13]报道了从贫锰矿制备高纯微晶碳酸锰的研究结果, 指出随着锰浓度的增加, 母液中碱土金属离子的浓度降低, 然而事实并非完全如此, 这在本文后面将论述. 文献[14]通过 Fe(II)-Mn(II)-Zn(II)-Ca(II)-Mg(II)- NH_4 - NH_4HCO_3 - H_2O 体系的热力学分析, 得到溶液中各金属离子浓度与 pH 的关系, 从而确定共沉法制备锰锌软磁铁氧体前躯体共沉过程中钙、镁深度脱除的共沉区域, 在目前生产所用共沉淀前液钙、镁的浓度, 共沉淀时控制 pH 在 6.25~6.50 之间, 可以大大减少进入共沉粉中的钙、镁的含量, 使锰锌软磁铁氧体中钙含量低于 0.01%. 这些工作对于生产高纯锰锌软磁铁氧体前躯体具有重要的指导意义.

然而, 草酸盐等的加入会污染溶液, 对副产饲料的企业产品危害较大, 会导致所饲养动物的结石的生成. 企业希望能有廉价经济无污染的从硫酸锰溶液中除钙的方法, 提纯后废料还可用作饲料. 利用两者溶解度的差异除钙也许是最环保经济的手段, 但其前提条件是对 CaSO_4 - MnSO_4 - H_2O 体系在 0~100 °C 和全浓度范围内的相图有充分的了解.

2.4 红土镍矿冶金过程

红土镍矿的湿法冶金过程会产生大量的硫酸镁废液, 如国内某处理红土镍矿的炼镍企业每天产硫酸镁废液 2000 m^3 , 废液大量排放将污染环境, 如能结晶生产六水硫酸镁, 其出售价值将抵消浓缩结晶生产所需能耗成本而有余, 同时又消除对环境的危害, 是企业所希望的理想处理工艺. 但蒸发过程中, 硫酸钙在加热盘管外壁迅速结晶, 在一个星期之内结垢厚达 1 cm, 生产无法继续进行. 避免或延缓硫酸钙结垢的生成是结晶硫酸镁废液工艺能否实现的关键因素. 我们知道, 硫酸钙在管壁上的结晶完全是一

个相平衡问题. 要开发避免硫酸钙结晶生成的新的硫酸镁溶液浓缩工艺, 理论上迫切需要完整的 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图作支撑. 以此相图为基础, 我们就可能按图索骥, 控制蒸发条件在硫酸钙不结晶的区域, 从而保证浓缩生产的连续稳定运行. 例如, 如果我们在上述复杂的四元体系中找到了一个浓度区域, 其中硫酸钙的溶解度随温度的增加而增大, 则我们可以维持蒸发条件在此区域, 这样在高温盘管壁上则不会有结晶出来.

3 重金属硫酸盐溶液钙结晶平衡相图的基础研究

长期以来, 人们对钙结晶现象背后的相图已进行了较广泛的研究. 但硫酸钙结晶涉及的晶型多, 体系复杂, 温度变化多样. 例如: 在锌湿法冶金过程, 溶液中硫酸的浓度从中浸液的几乎为 0 到电解废液的约 $150\sim 200\text{ g L}^{-1}$, 硫酸锌浓度从废液的 $40\sim 60\text{ g L}^{-1}$ 到中浸液的 $140\sim 180\text{ g L}^{-1}$, 温度从浸出时最高为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 左右到电解液的 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 左右; 在硫酸铜蒸发结晶过程中, 硫酸铜的浓度从结晶前液的 $160\sim 180\text{ g L}^{-1}$ 降到结晶母液的 80 g L^{-1} 左右, 温度从接近 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 降到室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 目前已有相图信息仍不能满足人们完整认清在如此复杂条件下钙结晶规律和机理的需求.

3.1 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

在纯水中, 硫酸钙以 3 种晶型存在, 即二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、半水硫酸钙 $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和无水硫酸钙 CaSO_4 , 硫酸钙的三种晶型有不同的溶解度相行为^[15~27], 如图 2 所示. Freyer 等^[9]严正评估了 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中硫酸钙在 $0\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的溶解度数据, 在低温时二水硫酸钙的溶解度较低, 而在高温时无水硫酸钙的溶解度较低, 且远低于硫酸钙的另外两种晶型. 在一定的温度下, 溶解度最低的硫酸钙晶型是稳定的形态, 根据他们的估算, 二水硫酸钙与无水硫酸钙的稳态热力学相变温度应在 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 因此, 在低于 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硫酸钙的稳定形态是二水硫酸钙, 在高于 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硫酸钙的稳定形态是无水硫酸钙, 而在全温度和浓度范围内, 半水硫酸钙的溶解度普遍高于二水硫酸钙和无水硫酸钙, 以亚稳态形式存在. 由图 2 可知, 无水硫酸钙的溶解度由 $25\text{ }^\circ\text{C}$

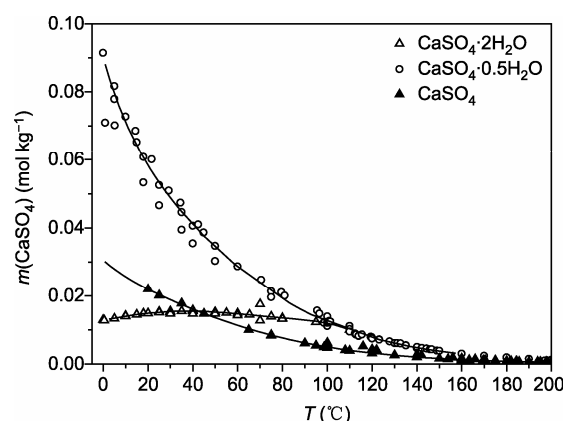


图 2 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度. $-\triangle-$: 文献[15~27]; $-\blacktriangle-$: 文献[15, 20~22, 24~27]; $-\circ-$: 文献[15, 19~27]

时的 0.02 mol kg^{-1} 降到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 0.005 mol kg^{-1} , 降低了 3/4. 对于该二元体系相图, 已有的实验数据堪称完整. 硫酸钙的各种晶型在不同温度下的相互转化以及它们的溶解度随温度的变化是硫酸钙结晶危害的根本原因, 而第三种盐或酸的加入将改变晶型变化和溶解度的基本规律, 使其规律变得异常复杂, 我们将在后面的描述中进行较详细的分析.

3.2 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中硫酸钙三种晶型的溶解度均有报道, 如图 3~5 所示.

从文献[28~34]报道的在低浓度的 H_2SO_4 水溶液中二水硫酸钙在 $25\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 下的溶解度图(图 3)可见, 在同一温度下, 二水硫酸钙的溶解度开始随着硫酸

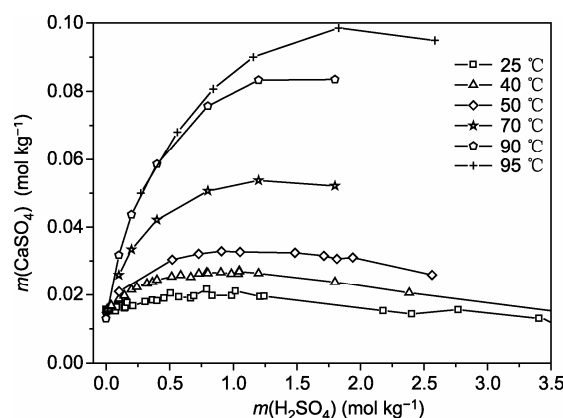


图 3 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. $-\square-$: 文献[28, 29]; $-\triangle-$, $-\diamond-$: 文献[29]; $-\star-$, $-\circ-$: 文献[31]; $-\text{+}-$: 文献[30]

浓度的增加而增加, 当增加到一定值后, 其溶解度随硫酸浓度的增加而逐渐减小, 而且, 硫酸浓度对二水硫酸钙溶解度的影响, 在高温时比在低温时要高得多; 在同等硫酸浓度下, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 在 1.5 mol kg^{-1} 的 H_2SO_4 溶液中, 二水硫酸钙在 95°C 时的溶解度是其在 25°C 时的 5 倍。由此可见, 人们可通过升温的办法来避免 H_2SO_4 水溶液中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶。

硫酸浓度和温度对半水硫酸钙溶解度的影响与二水硫酸钙类似, 如图 4 所示。在同温度下, 半水硫酸钙的溶解度首先随着硫酸浓度的增加而逐渐增加; 达到一个最大值后, 当硫酸的浓度继续增加时, 半水硫酸钙的溶解度反而逐渐减小。但是, 在一定的 H_2SO_4 浓度下温度对半水硫酸钙溶解度的影响却不总是成正比例的, 表现出极大的复杂性。

与二水硫酸钙和半水硫酸钙相比, 无水硫酸钙在 H_2SO_4 水溶液中的溶解度要低很多, 更为稳定, 如图 5 所示。文献[32]测定了无水硫酸钙在 $25\sim 95^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 2.5 \text{ mol kg}^{-1}$ H_2SO_4 下的溶解度, 文献[34]虽然测定了无水硫酸钙在 H_2SO_4 溶液中的溶解度, 但仅有三个数据点, 文献[35]则测定了无水硫酸钙在 25°C 和 96°C 下更高浓度的 H_2SO_4 水溶液中的溶解度, 详细数据点尚未获得, 文献[29]报道了无水硫酸钙在 $125\sim 350^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ H_2SO_4 下的溶解度。在同一温度下, 硫酸的浓度对无水硫酸钙的溶解度有很大的影响, 在低于 95°C 时, 同一温度下, 无水硫酸钙的溶解度随着 H_2SO_4 浓度的增加而逐渐增加, 当 H_2SO_4 增加到一定的浓度时, 无水硫酸钙的溶解度达到一个最大

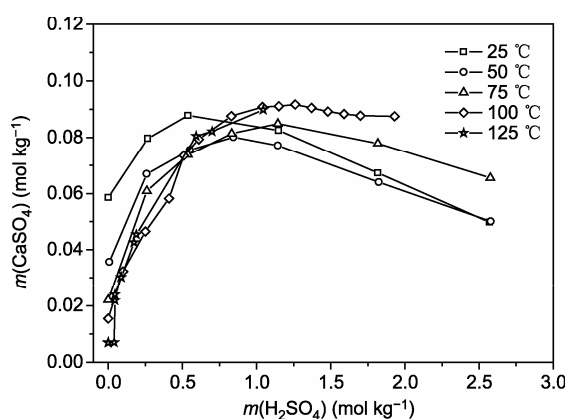


图 4 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度。—□—, —○—, —△—: 文献[32]; —◇—: 文献[34]; —★—: 文献[29]

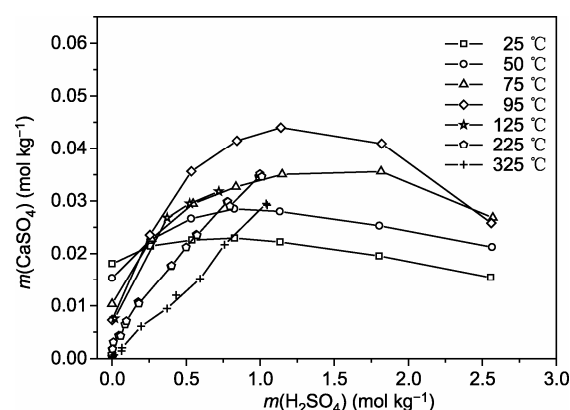
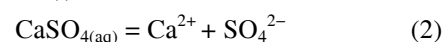
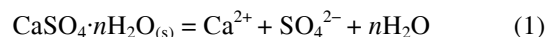


图 5 CaSO_4 在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度。—□—, —○—, —△—, —◇—: 文献[32]; —★—, —○—, —+—: 文献[29]

值, 当 H_2SO_4 的浓度继续增加时, 无水硫酸钙的溶解度反而逐渐减小, 达到这一最大值时所需的 H_2SO_4 的浓度与温度有关; 而在高于 125°C 时, 无水硫酸钙的溶解度随着 H_2SO_4 的浓度的增加而逐渐增加, 且文献[29]所报道的数据中 H_2SO_4 的浓度小于 1.0 mol kg^{-1} , 对于更高浓度的 H_2SO_4 水溶液中无水硫酸钙的溶解度尚未得知。而在相同 H_2SO_4 浓度时, 温度对无水硫酸钙的溶解度的影响十分复杂, 在较低浓度的 H_2SO_4 ($< 0.25 \text{ mol kg}^{-1}$) 下, 无水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而降低, 温度升高抑制无水硫酸钙的溶解; 而在较高浓度的 H_2SO_4 ($> 0.25 \text{ mol kg}^{-1}$) 水溶液中, 温度对无水硫酸钙溶解度的影响变得复杂起来, 在低于 95°C 时, 无水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 而高于 125°C 时, 无水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而降低。

综上所述, 硫酸钙的三种晶型的溶解度相行为十分复杂。温度、硫酸浓度和硫酸钙晶型对硫酸钙的溶解度均产生重要影响, 而且影响规律不是单调的增加和减少。目前, 这些影响因素的作用机理还不十分清楚, 人们借助如下离解反应试图定性解释硫酸浓度对硫酸钙溶解度的影响规律:



在 H_2SO_4 浓度较低时, 反应(4)的逆向进行会消耗反应(1)和(2)所产生的 SO_4^{2-} , 从而使 $\text{CaSO}_{4(aq)}$ 的浓度和 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 的溶解度增加。当 H_2SO_4 浓度增

加到一定程度时, 离解反应(3)和(4)使 SO_4^{2-} 的浓度增加, 由于同离子效应使 $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ 的浓度和 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 的溶解度降低。

在 H_2SO_4 溶液中二水硫酸钙和无水硫酸钙的转化温度是研究者们关注的另一焦点. 文献[36]研究了硫酸浓度对二水硫酸钙和无水硫酸钙的转化温度的影响, 二水硫酸钙和无水硫酸钙的转化温度会随着硫酸的浓度的升高而降低, 在温度和硫酸浓度较低时, 二水硫酸钙是稳定形态, 而在较高温度和硫酸的浓度时, 无水硫酸钙则更稳定。

3.3 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

在硫酸铜水溶液中, 目前研究较多的是二水硫酸钙在较低温度下的溶解度, 如图 6 所示. 早期 Bell 等^[37]和 Harkins 等^[38]测定了三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙在 25 °C 时的溶解度数据, Wollmann 等^[39]于近期测定了 25 °C 和 40 °C 下二水硫酸钙的溶解度数据, 文献[39]的平衡时间为 11~50 d, 充分保证了二水硫酸钙在硫酸铜水溶液中能达到溶解平衡, 且采用 ICP-OES 分析方法进行分析, 为已有关于硫酸钙溶解度测定的报道中更具可行度的溶解度数据, Mutalala 等^[40]和 Umetsu 等^[41, 42]分别报道了 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系在 25 °C、45 °C、60 °C 下和 25~100 °C 下的溶解度数据, 但 Umetsu 等^[41, 42]给出的浓度单位是 mol L^{-1} , 数据精度可能较差, 需要用溶液密度数据进行转化, 因此, 并未在图 6 中给出. Bell 等^[37]与 Wollmann 等^[39]在 25 °C、 $\text{CuSO}_4 (>1 \text{ mol kg}^{-1})$ 时的结果十分吻合, 而在 $\text{CuSO}_4 (<1 \text{ mol kg}^{-1})$ 时,

前者的实验结果要低于后者, 而 Harkins 等^[38]和 Mutalala 等^[40]的实验结果要普遍高于 Bell 等^[37]与 Wollmann 等^[39]的分析结果. Mutalala 等^[40]在 45 °C 和 60 °C 下的分析结果, 最高也只研究到 1 mol kg^{-1} 的 CuSO_4 水溶液, 因此, 高温及高浓度的硫酸铜溶液中硫酸钙的溶解度数据仍需补充. 图 6 表明, 在同温度下的硫酸铜水溶液中, 二水硫酸钙的溶解度先锐减到一个最小值, 随着硫酸铜浓度的增加, 其又逐渐增大, 硫酸铜浓度继续增加时, 其再逐渐减小, 达到最小值和最大值时的硫酸铜的浓度与温度有关, 由于 25 °C、45 °C 和 60 °C 时的实验数据中硫酸铜的浓度较低, 这一规律并未体现出来, 而 Wollmann 等^[39]在 40 °C 时的实验数据则可以明显地看出硫酸铜浓度对二水硫酸钙溶解度影响的规律; 在相同浓度的硫酸铜水溶液中, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 因此, 温度的降低会促使二水硫酸钙结晶的形成, 并与五水硫酸铜一起结晶析出, 污染产品. 已有的在低温下的三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙的溶解度规律的研究让我们弄清了硫酸钙为何会随硫酸铜一起结晶析出. 但是, 仅对低温下的硫酸钙的溶解度规律研究不足以找到避免硫酸钙结晶析出的办法. 如在结晶硫酸铜的生产过程要避免硫酸钙与硫酸铜一起析出, 则必须在硫酸铜结晶之前让硫酸钙优先结晶. 目前在 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系中, 无水硫酸钙的溶解度鲜有报道. 对这些规律的掌握将有可能使我们找到让硫酸钙优先结晶的办法。

为了避免在铜电解精炼过程中钙从电解质溶液中析出影响电铜质量, Dutrizac 等^[43]研究了在 20~95 °C 温度区域四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度规律, 如图 7 和 8 所示; Mutalala 等^[40]也对四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙在 25 °C 和 45 °C 下的溶解度进行了研究, 其测定的条件范围含在文献[43]中, 因此, 未在图 7 中列出实验数据. 在通常的电解液含铜浓度 (0.7 mol L^{-1}) 和固定的温度下, 二水硫酸钙的溶解度随着硫酸浓度的增加而升高, 升高到一最大值后逐渐减低, 达到最大值时硫酸的浓度随着温度的变化而变化, 由图 7 表明, 硫酸对二水硫酸钙的溶解度的影响在高温时更为明显; 而无水硫酸钙的溶解度却随着硫酸浓度的升高而降低, 且硫酸对二水硫酸钙的溶解度的影响要明显大于硫酸对无水硫酸钙的溶解度的影响. 在 0.7 mol L^{-1} 的 CuSO_4 和 $1.5\sim$

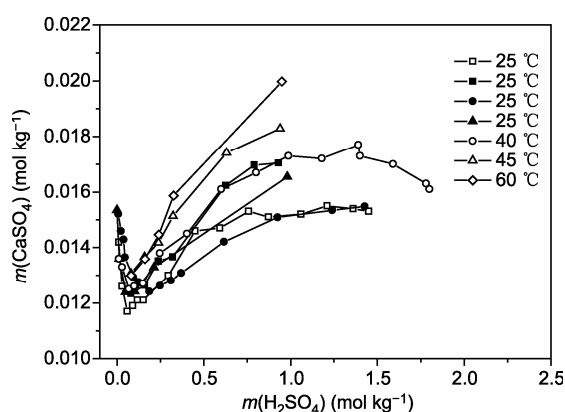


图 6 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. -□-, -○-: 文献[39]; -■-, -△-, -◇-: 文献[40]; -●-: 文献[37]; -▲-: 文献[38]

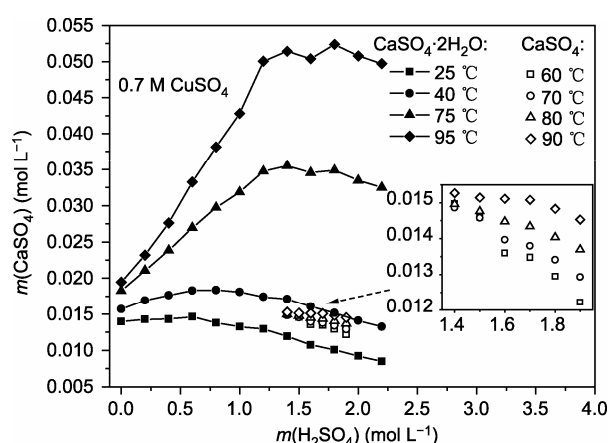


图7 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 在 $\text{CuSO}_4(0.7 \text{ M})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[43]

2.0 mol L⁻¹ 的 H_2SO_4 的溶液中, 在相同硫酸浓度下, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 无水硫酸钙的溶解度也随着温度的升高而升高, 而二水硫酸钙溶解度的升高幅度更为明显. 如图 8 显示, 在相同 H_2SO_4 浓度(1.5 mol kg⁻¹)下, 二水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度均随硫酸铜浓度的升高而降低, 在 0.5~1.0 mol kg⁻¹ 的硫酸铜浓度范围内, 无水硫酸钙的溶解度与二水硫酸钙在 40 °C 时溶解度相当.

在硫酸铜的结晶提纯过程中, 人们碰到的恰恰是 CuSO_4 浓度大于 1 mol kg⁻¹ 甚至高达 4~5 mol kg⁻¹ 以及 H_2SO_4 浓度远低于 1.8 mol kg⁻¹ 的情况. 对在这样条件下的硫酸钙的溶解度的补充研究, 将有可能使我们开发出新型的从含有硫酸的硫酸铜溶液中除钙的新方法.

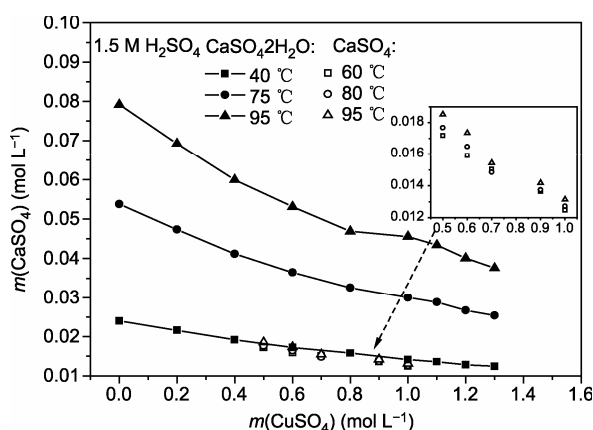


图8 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 在 $\text{H}_2\text{SO}_4(1.5 \text{ M})\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[43]

3.4 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

在湿法炼锌过程中, 钙结晶危害问题一直存在. 湿法炼锌过程涉及到硫酸浓度、硫酸锌浓度以及温度的变化, 要掌握硫酸钙在如此复杂条件下的溶解和析出规律, 就有必要系统研究四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中硫酸钙的不同晶型在 25~90 °C 下的溶解度相图.

目前而言, 二水硫酸钙在三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中的溶解度已经得到广泛的研究^[39, 40, 42, 44, 45], 如图 9 所示. 其中当属 Wollmann 等^[39]报道的研究结果最为准确, Hagemann^[44]的实验数据普遍偏低, Zatonskaya 等^[45]在 25 °C 下的溶解度数据和 Mutalala 等^[40]报道的在 25 °C 和 40 °C 下的溶解度数据同样普遍低于 Wollmann 等^[39]的研究结果, 由于 Wollmann 等^[39]已将 Hagemann^[44]和 Zatonskaya 等^[45]报道的 25 °C 下的实验数据进行了比较, 本文未在图 9 中进行过多的比较. 在较高温度的硫酸锌溶液中二水硫酸钙的溶解度数据也有文献报道^[40, 42, 45], 虽然 Umetsu 等^[42]报道了 25~100 °C 下的溶解度数据, 但用的单位是 mol L⁻¹, 需把它们通过密度修正转化为以 mol kg⁻¹ 为单位, 因此, 并未列于图 9 中. 由图 9 可知, 在同温度下, 二水硫酸钙的溶解度会急剧下降, 随着硫酸锌浓度的增加, 其溶解度逐渐增加, 当硫酸锌浓度增加到一定浓度后, 二水硫酸钙的溶解度开始逐渐降低, 硫酸锌浓度影响二水硫酸钙溶解度的规律受温度条件的影响, 如在 1.5 mol kg⁻¹ 左右的硫酸锌溶液中, 二水硫酸钙在 95 °C 时的溶解度较二元时的 0.01245 mol kg⁻¹ 增加了一倍, 而在 25 °C 时, 基

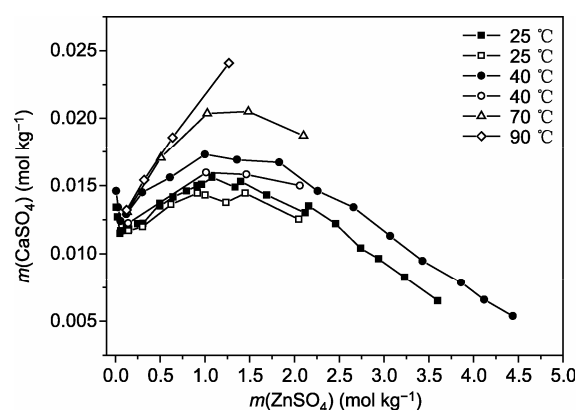


图9 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. —■—, —●—: 文献[39]; —□—, —○—, —◇—: 文献[40]; —△—: 文献[45]

本保持不变;而在相同硫酸锌浓度下,二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高.通过图9可以看出,高温和更高浓度的硫酸锌溶液中二水硫酸钙的溶解度实验数据仍然十分匮乏,需要进行相应的补充研究.

Mutalala 等^[40]还研究了三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中半水硫酸钙在 100 °C、125 °C、150 °C 和 200 °C 时的相平衡溶解度数据,如图 10 所示.高温时,在同一温度,半水硫酸钙的溶解度随着硫酸锌浓度的增加而增大;而在相同硫酸锌浓度下,半水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而降低.对于低温度时和高浓度的硫酸锌溶液中,半水硫酸钙的溶解度数据未见报道,在该条件下的溶解相行为还不得而知,可以确定的是,在高温条件下,二水硫酸钙极有可能是亚稳态的,但遗憾的是,稳态的无水硫酸钙在此三元体系中的溶解度数据未见文献报道.

Dutrizac^[31, 46]研究了在有限浓度体系 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4$ (1.5 mol kg⁻¹)- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (0.1 mol kg⁻¹)- H_2O 中二水硫酸钙在 25~95 °C 下的溶解度,如图 11 和 12 所示.而在通常电解液硫酸锌浓度(0.7 mol kg⁻¹)下二水硫酸钙的溶解行为,以及高温酸浸和中浸阶段典型成分(ZnSO_4 : 0.7~2 mol kg⁻¹, H_2SO_4 : 0~2 mol kg⁻¹)下无水硫酸钙的溶解度行为,作者却没有研究.如图 11 表明,在 1.5 mol kg⁻¹ 的 ZnSO_4 水溶液中,温度低于 65 °C 时,二水硫酸钙的溶解度随着硫酸的浓度的增加而降低,而在温度高于 85 °C 时,二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而逐渐升高,造成这一溶解度相行为的原因还不清楚.在同浓度的硫酸溶液中,二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高,温度促进了二水硫酸钙的溶

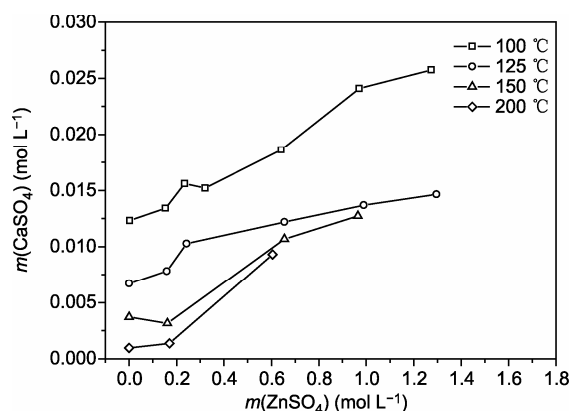


图 10 $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度^[40]

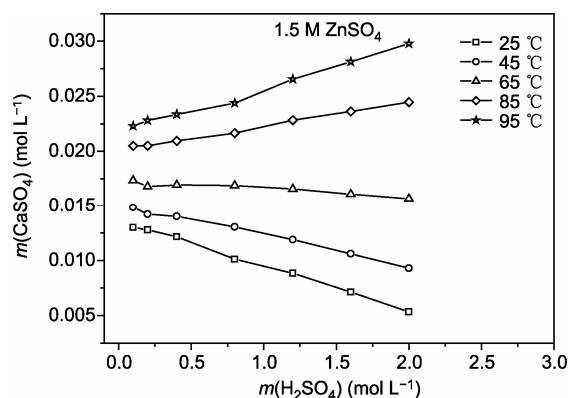


图 11 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{ZnSO}_4(1.5\text{ M})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[31]

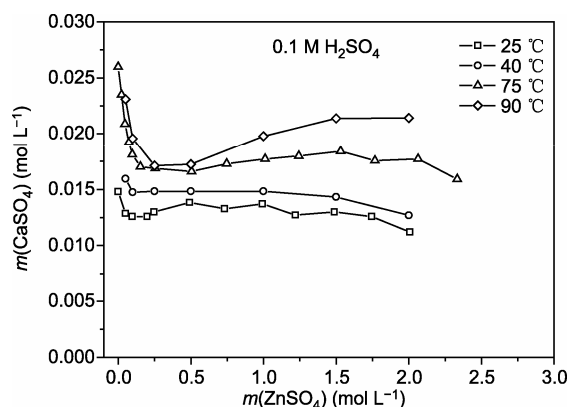


图 12 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1\text{ M})\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[31]

解平衡.如图 12 所示,在 0.1 mol kg⁻¹ 的 H_2SO_4 水溶液中,二水硫酸钙的溶解度随着硫酸锌浓度的增加先急剧下降,然后随着硫酸锌浓度的增加而增加,而往往都会在某一硫酸锌的浓度时达到一个最大值,当硫酸锌浓度继续增加时,二水硫酸钙的溶解度逐渐降低;而在同一硫酸锌浓度时,二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高.

上述在 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的所有溶解度研究主要是针对二水硫酸钙的,而无水硫酸钙的溶解度数据则未见报道.

3.5 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

Korf 等^[47]研究了三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中硫酸钙在 25 °C 和 75 °C 下的溶解度,认为在 25 °C 下的溶解度数据的平衡固相为二水硫酸钙,而在 75 °C 下的平衡固相为无水硫酸钙, Zhelnin 等^[48]研究

了三元体系中 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙在 25 °C、50 °C、75 °C 和 100 °C 的溶解度数据, Wollmann 等^[39]研究了 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系在 25 °C 和 40 °C 的溶解度, 如图 13 所示, 可见, 已有的 25~100 °C 下二水硫酸钙在硫酸锰水溶液中的溶解度数据相对比较完善, 温度和硫酸锰的浓度对二水硫酸钙的溶解度均产生影响, 在相同温度下, 二水硫酸钙的溶解度随着硫酸锰浓度的增加, 先急剧下降到一最小值, 随着硫酸锰浓度的增加, 二水硫酸钙的溶解度逐渐增加, 当硫酸锰浓度达到一定值时, 其溶解度达到一最大值, 硫酸锰的浓度继续增加时会抑制二水硫酸钙的溶解, 达到最大值和最小值所需的硫酸锰的浓度与温度有关, 由于在高温时硫酸锰的溶解度降低, 这一规律在高温时不能完全体现. 而在相同的硫酸锰浓度时, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 半水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度是否有同样的规律尚未得知. Korf 等^[47]指出其 75 °C 下的溶解度数据对应的平衡固相为无水硫酸钙, 由图 13 可知, Korf 等^[47]在 75 °C 下二元体系的溶解度接近于无水硫酸钙, 但其平衡固相是否为单一的无水硫酸钙已无法判断.

Farrah 等^[49]系统报道了四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及其三元子体系中二水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度数据, 测定了 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4$ (36 g $\text{Mn}^{2+}/(\text{kg}$ 溶液)) $\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4$ (36 g $\text{Mn}^{2+}/(\text{kg}$ 溶液)) $\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中二水硫酸钙在 30~80 °C 和无水硫酸钙在 90~105 °C 的溶解度数据,

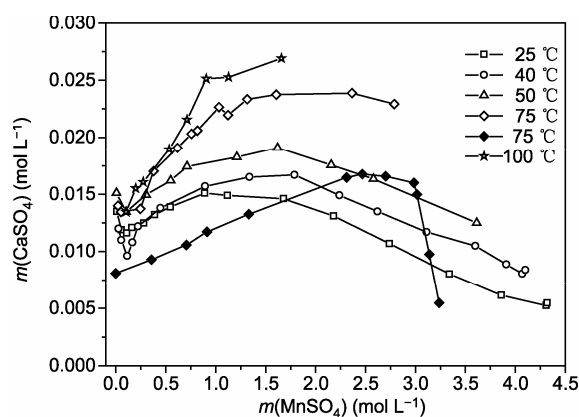


图 13 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. $\square$ —, $\circ$ —: 文献[39]; $\triangle$ —, $\diamond$ —, $\star$ —: 文献[48]; $\blacklozenge$ —: 文献[47]

如图 14 和 15. 图 14 表明, 在相同温度下, 在 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4$ (36 g $\text{Mn}^{2+}/(\text{kg}$ 溶液)) $\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中二水硫酸钙的溶解度随着硫酸锰浓度的增加而减小, 而在相同硫酸锰浓度时, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 但所对应的硫酸锰的浓度范围较小, 而较高硫酸锰的浓度的溶液中二水硫酸钙的溶解度的变化规律又如何, 尚不得而知. 图 15 表明, 在 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4$ (36 g $\text{Mn}^{2+}/(\text{kg}$ 溶液)) $\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 在相同温度下, 无水硫酸钙的溶解度随着硫酸锰浓度的增加而逐渐减小, 而在相同硫酸锰浓度下, 无水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而降低. 在接近饱和的硫酸锰浓度下(如 30 °C 时饱和硫酸锰溶液含 144 g $\text{Mn}^{2+}/(\text{kg}$ 溶液)), 温度和硫酸浓度是怎样影响 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中二水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度尚未可知, 仍须继续研究.

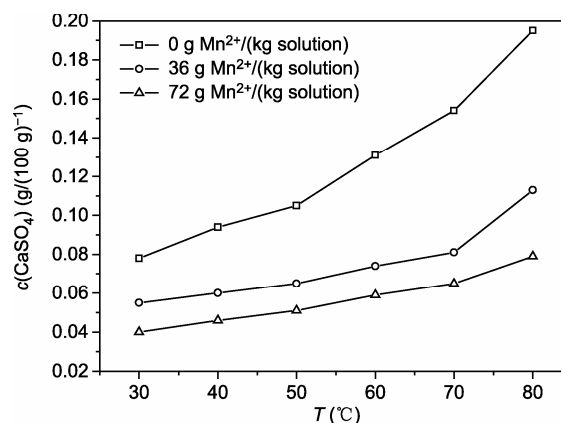


图 14 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (36 g $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{kg}$ 溶液)) $\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[49]

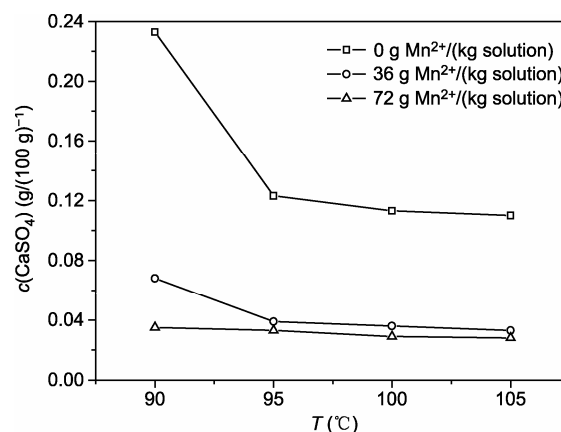


图 15 CaSO_4 在 $\text{CaSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (36 g $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{kg}$ 溶液)) 体系中的溶解度^[49]

3.6 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

在三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙的溶解度已得到了广泛的研究^[39, 50, 51], 如图 16 所示. 其中最近 Wollmann 等^[39]和 Azimi 等^[51]的实验均应用 ICP-OES 分析钙, 在 25 °C 下的溶解度数据相互的一致性非常好. 在较高温度下, 文献^[50, 51]数据之间存在较大的差别, 可能的原因有二: 平衡固相晶型转化和平衡时间是否足够长都可能导致饱和溶液数据的偏差. 根据 Feyer 等^[9]的评述, 二水硫酸钙和无水硫酸钙的转化温度在 42 °C 左右, 这一转化温度将会随硫酸浓度的升高而降低^[36], 重金属硫酸盐的存在会使溶液中水的活度降低, 从而也会使上述转化温度降低. 在高温平衡试验中, 为减少二水硫酸钙转化为无水硫酸钙^[43], 往往设计平衡的时间很短^[50, 51], 从而导致实验之间的误差较大. 由图 16 还可看出, 二水硫酸钙在 NiSO_4 水溶液中的溶解度的变化规律与在 CuSO_4 水溶液、 ZnSO_4 水溶液和 MnSO_4 水溶液中的相似, 反映出它们受同样规律的影响.

Azimi 等^[51]还研究了三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中无水硫酸钙在 150 °C 和 175 °C 下的溶解度, 如图 17 所示. 在相同温度下, 无水硫酸钙的溶解度表现出先下降, 在 NiSO_4 的浓度为 0.1 mol kg⁻¹ 左右时达到最小值, 而后呈现出逐渐增加的趋势; 在相同的 NiSO_4 水溶液中, 无水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而降低. 遗憾的是他们并未报道 NiSO_4 水溶液中无水硫酸钙在 0~100 °C 温度区间内的溶解度数据, 而恰恰在这一温度段的数据可能对硫酸镍结晶除杂

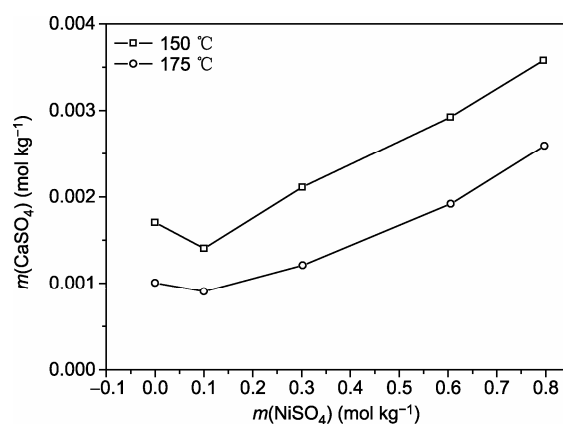


图 17 CaSO_4 在 $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[51]

更有用.

Dutrizac^[52]报道了复杂体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4(1.3 \text{ mol kg}^{-1})\text{-Fe}(\text{SO}_4)_{1.5}(0.2 \text{ mol kg}^{-1})\text{-LiCl}(0.3 \text{ mol kg}^{-1})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙在 20~95 °C 下的溶解度, 研究结果表明, 在该特定体系中硫酸钙的溶解度主要取决于平衡固相是二水硫酸钙还是无水硫酸钙, 在相同的条件下, 无水硫酸钙的溶解度远小于二水硫酸钙的溶解度, 但他们并未系统报道四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度数据. Azimi 等^[51]报道了复杂体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4(0\sim0.3 \text{ mol L}^{-1})\text{-H}_2\text{SO}_4(0\sim0.4 \text{ mol L}^{-1})\text{-MgSO}_4(0\sim0.3 \text{ mol L}^{-1})\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3(0\sim0.005 \text{ mol L}^{-1})\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙和无水硫酸钙在 25~250 °C 下的溶解度数据, 但在其他硫酸浓度以及更高浓度的 NiSO_4 水溶液中的溶解度数据却未见报道. Azimi 等^[53]还报道了四元体系 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol kg}^{-1})\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙在 20~95 °C 下的溶解度数据, 如图 18 所示. 在相同温度和 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol kg}^{-1})$ 下, 二水硫酸钙的溶解度随着硫酸镍浓度的增加先逐渐减小, 但变化的幅度越来越小, 表明在较高浓度的硫酸镍水溶液中硫酸镍浓度的改变对二水硫酸钙的溶解度的影响逐渐减小; 在相同浓度的硫酸镍水溶液中, 二水硫酸钙的溶解度随着温度的升高而升高, 然而其他浓度的硫酸中, 他们并未给出二水硫酸钙的溶解度的系统报道.

3.7 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

在三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中二水硫酸钙的溶解度相行为已有大量的研究报道^[39, 41, 54~60]. 文献^[39, 41, 60]对三元体系 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中硫酸钙的

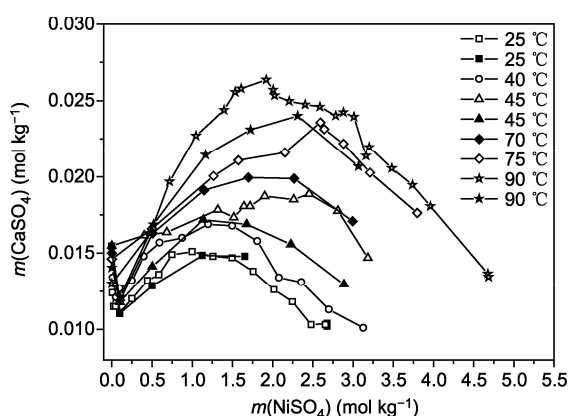


图 16 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. $\square$ —, $\circ$ —: 文献^[39]; $\triangle$ —, $\star$ —, $\diamond$ —: 文献^[50]; $\blacksquare$ —, $\blacktriangle$ —, $\blacklozenge$ —, $\blackstar$ —: 文献^[51]

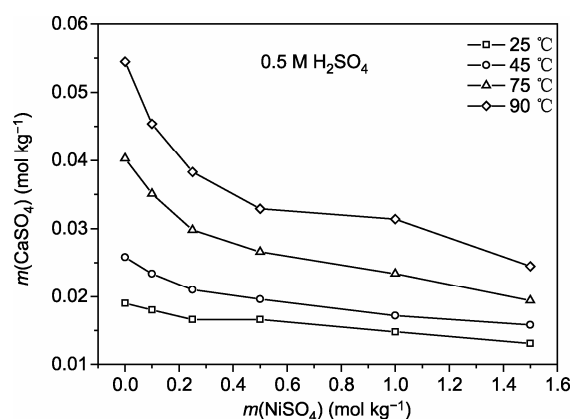


图 18 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{CaSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (0.5 mol kg^{-1}) 体系中的溶解度^[53]

溶解度研究较为系统, 其中以 Wollmann^[39]在 25 °C 和 40 °C 的数据最为准确, 如图 19 所示. Umetsu 等^[41]系统研究了半水硫酸钙在 100 °C、125 °C 和 175 °C 下的溶解度, 如图 20 所示. Azimi 等^[51]报道了在稀 MgSO_4 溶液 ($< 0.8 \text{ mol kg}^{-1}$) 中无水硫酸钙在 150 °C 和 175 °C 下的溶解度, 如图 21 所示.

总体看来, 在某一温度下, 二水硫酸钙、半水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度均随着硫酸镁浓度的升高先降低然后再升高. 在更高硫酸镁浓度 ($> 1.2 \text{ mol kg}^{-1}$) 下, 二水硫酸钙的溶解度又逐渐降低. 在同样硫酸镁浓度下, 二水硫酸钙溶解度随温度的升高而升高, 而半水硫酸钙和无水硫酸钙的溶解度却随温度的升高而降低. 遗憾的是, 文献[41, 51]报道的只是 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系中无水硫酸钙在高温

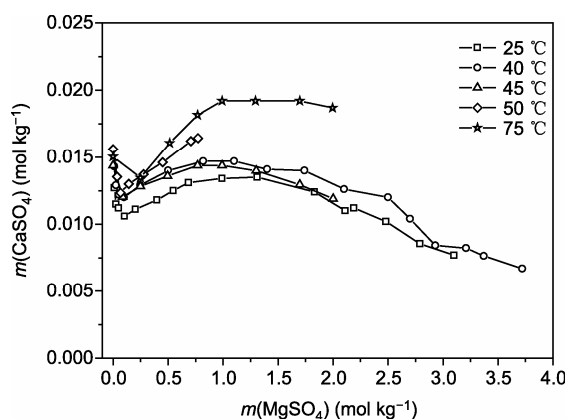


图 19 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度. $\square$ —, $\circ$ —: 文献[39]; $\triangle$ —, $\star$ —: 文献[41]; $\diamond$ —: 文献[60]

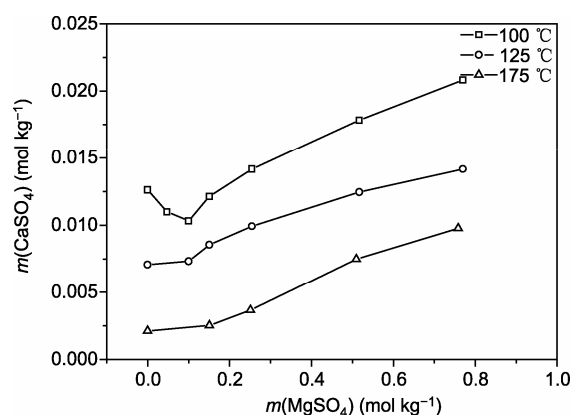


图 20 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[41]

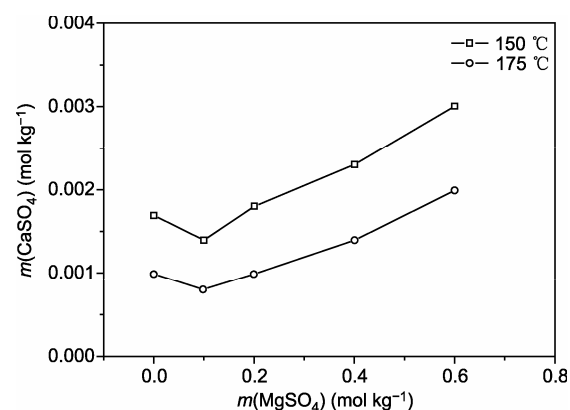


图 21 CaSO_4 在 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度^[51]

($> 150 \text{ °C}$) 时的溶解度, 对于该晶型在 70~120 °C 的溶解度的补充研究, 对理解硫酸钙在蒸发结晶硫酸镁水溶液时相转移行为, 例如防止钙在加热管壁的结垢, 将具有特别重要的意义.

Dutrizac^[31]研究了二水硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{-ZnSO}_4$ (1.15 mol kg^{-1})- $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中在 25 °C、45 °C、70 °C 和 90 °C 下的溶解度, 但二水硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中的溶解度并未见系统研究, 无水硫酸钙的相关研究也未见报道. 因此, 今后系统开展三种晶型硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中的溶解度相行为研究, 将有助于我们了解在向硫酸镁水溶液中加入硫酸时, 是否会有利于避免钙结晶的危害.

3.8 $\text{CaSO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图计算

重金属湿法冶金过程涉及的是多组分浓度体系 $\text{CaSO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 在多温多晶型条件下相图.

仅从有限的实验数据很难洞察硫酸钙溶解度在这些体系中随硫酸和硫酸盐浓度、温度以及晶型转变而变化的规律. 因此, 依靠热力学模型模拟、计算、预测它们的相平衡行为则变得非常必要. 这种必要性在确定不同晶型硫酸钙之间的转化边界条件时表现得最为明显^[36, 61]. 因为在转化点附近的条件下, 由于担心晶型的转化可能使研究者不能设定足够长的相平衡时间来保证溶解度数据的高精度. Farrah 等^[62]用一经验数学函数拟合了硫酸钙溶解度随硫酸盐和硫酸浓度以及温度而变化的关系. Papangalakis 等^[51, 63, 64]运用 MSE(the mixed solvent electrolyte model)模型计算了多组分酸性硫酸盐溶液中硫酸钙的溶解度相行为, 但他们在高温下的模型参数是建立在二元体系的 25 °C 时的平均活度、热容、溶解度数据和三元体系溶解度数据基础上. 模拟的结果是对已有研究结果的再现, 模型预测的准确性有待证实.

4 盐-水体系溶解度相图的最新研究进展及展望

重金属硫酸盐体系中硫酸钙溶解度相图, 已经有了较广泛的研究, 但已有研究多集中在硫酸钙三种晶型之一的二水硫酸钙. 在重金属湿法冶金过程中, 多晶型硫酸钙的存在和变化, 是造成重金属湿法冶金过程钙结疤以及纯盐制备过程钙污染的主要原因. 重金属湿法冶金工艺中涉及到高温和高浓度的复杂盐溶液体系, 造成了三种晶型的硫酸钙在生产

工艺中有不同的溶解度行为和稳定区域. 因此, 系统研究各种硫酸钙晶型在重金属湿法冶金所涉及体系 $\text{CaSO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu, Zn, Ni, Mn, Mg}$) 的溶解度规律, 将使我们准确掌握湿法冶金溶液体系在各种工艺条件下的溶解度规律, 并以此为基础开发避免钙结晶危害的方法. 基于此, 我们最近开展了对体系 $\text{CaSO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu, Zn, Mn}$) 在较高温度范围(75~95 °C)的 CaSO_4 溶解度相图研究^[65]. 这些最新的研究结果对重金属湿法冶金工程及材料制备具有重要的指导意义. 例如, 我们系统地研究了在 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中无水硫酸钙的溶解度, 结果如图 22 所示. 把图 22 分成(a), (b)二个图来讨论. 可见, 硫酸和硫酸铜对无水硫酸钙的溶解度有非常复杂的影响. 在同等温度下, 硫酸浓度为零时, 硫酸钙的溶解度随硫酸铜的溶解度升高而降低, 在硫酸铜浓度为 0.25 mol kg^{-1} 时达到最低点然后再升高, 在硫酸铜浓度为 1.8 mol kg^{-1} 时达到最高值后又开始减低. 整个无水硫酸钙溶解度曲线的走势如二水硫酸钙在低温下在硫酸铜溶液一样^[39], 但整体上要远远低于二水硫酸钙. 随着硫酸浓度的增加, 无水硫酸钙的溶解度增加, 在低硫酸铜浓度区域出现的无水硫酸钙溶解度最小值凹区也逐渐消失, 在硫酸浓度为 1.5 mol kg^{-1} 时, 无水硫酸钙溶解度随硫酸铜浓度的增加而单调地减少. 在硫酸铜浓度大于 0.2 mol kg^{-1} 以后, 在所有的硫酸和硫酸铜浓度下, 无水硫酸钙溶解度均与温度成反比, 即温度升高溶解

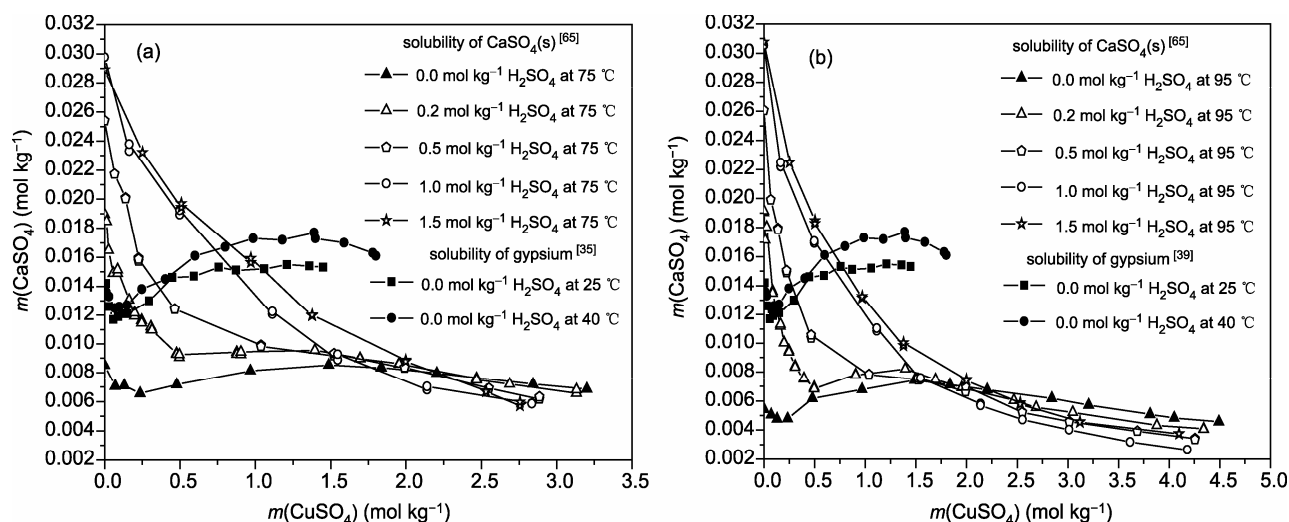


图 22 在 $\text{CaSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系无水硫酸钙的溶解度及其与二水硫酸钙的比较. (a) 75 °C; (b) 95 °C

度减低,应用这一规律,我们可以轻易地在工业上把结晶硫酸铜晶体中的铜降到很低的程度.如在高温蒸发浓缩硫酸铜溶液阶段,根据该溶解度相图,无水硫酸钙将率先析出,溶液浓缩结束后,增加一个过滤工段把无水硫酸钙滤去再把滤液冷却结晶,则温度降低无水硫酸钙溶解度增高而不会结晶析出,二水硫酸钙的溶解度由于远远大于无水硫酸钙也不会结晶析出,从而可以得到高纯度的结晶硫酸铜产品.类似的方法同样可广泛应用于锌、镍、锰等湿法冶金过程.

重金属湿法冶金钙结晶过程涉及数十个体系的溶解度相图,全面准确地掌握在各种复杂条件(包括温度、组成)下各种晶型的硫酸钙的生成条件将为生产实践提供重要的决策依据.如上所说,热力学模型的预测将必不可少.为了给模型参数化提供准确的实验数据,对已有大量的实验数据进行系统评述是一项必要的工作,其必要性在稀土氯化物-水体系的溶解度的评述中可见一斑^[66-68].

多温多组分复杂水溶液体系溶解度相图的热力学模型预测的可靠性是人们关注的另一焦点.目前基于热力学模型的相图预测主要集中在无水的高温金属或无机盐(氧化物)体系.水溶液体系溶解度相图的预测相对较少.对于高溶解性的盐水体系,我们应用请标明 BET 的英文全写(BET)热力学模型,拟合了模型的二元及三元参数,预测了在温度为 273~313 K 条件下 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 体系五种晶体的溶解度^[69],预测的结果与实验值^[70]非常吻合.应用该热力学模型,我们可准确计算出:在镁锂分离工艺过程,控制怎样的条件就可避免 LiCl·MgCl₂·7H₂O 的生成,从而减少在结晶镁盐过程锂的损失.同样,应用 BET 热力学模型,从有限的实验数据出发,我们也可精确预测体系 LiCl-CaCl₂-H₂O 和 LiCl-LiNO₃-H₂O 在温度区域 273.15~325.15 K 完整的溶解度相图^[71, 72].其中,用在二元体系 LiNO₃-H₂O 在 303 K 以上的实验数据拟合得到晶体 LiNO₃(s)的参数,可以精确预测该晶体在三元体系 LiCl-LiNO₃-H₂O 在 273 K 的溶解度性质;用在二元体系 CaCl₂-H₂O 在 303 K 以上的实验数据拟合得到晶体 CaCl₂·4H₂O(s)的参数,可以精确预测该晶体在三元体系 LiCl-CaCl₂-H₂O 在 273 K 的溶解度性质,精确预测的跨度在 30 度以上.在明显的含有离子缔合(如 HSO₄⁻)的多元硫酸盐体系,微溶盐

硫酸钙的溶解度即便在同一温度下也经历了随重金属硫酸盐浓度升高而降低-升高-降低的起伏,如图 22 所示.怎样在宽广温度范围内描述和预测复杂的溶解度行为对热力学模型来说是一严峻的挑战.尽管有人认为电解质溶液模型已日臻完善,无需再研究,但对溶解度的预测能力而言,目前已开发的绝大部分模型似乎并不能令人满意^[73].

硫酸钙溶解度的起伏变化是溶液中硫酸或硫酸盐离解、缔合等结构变化的具体表现形式^[39].Pitzer 应用他们的离子相互作用模型,模拟了硫酸水溶液的活度性质,发现用假定完全电离的模型很难取得满意的结果^[74],假定 H₂SO₄ 一级完全电离,二级部分电离,拟合效果则好得多,数字模拟发现,二级电离度在 20% 左右.为了提高模型拟合的精度,人们假定 CaSO_{4(aq)} 也是不完全电离的,在相关体系拟合得到的结果与实验值吻合得较好^[51, 63, 64, 75, 76].但缔合离子 CaSO_{4(aq)} 和 HSO₄⁻ 随浓度和温度的变化规律有待于进一步的实验验证.另外,在溶液中还有可能存在 MSO_{4(aq)} (M = Cu, Zn, Mn, Ni, Mg) 等缔合离子,它们的出现对硫酸钙溶解度的影响机理有待于进一步的研究.在怎样的条件下会出现这些缔合离子是溶液结构领域值得研究的另一重要课题,研究结果将有助于建立更加合理的溶液热力学模型.X 射线吸收精细结构(XAFS)谱,红外光谱以及量子化学计算^[77, 78]是探索这些规律的有效手段.

为提高模型预测精度,则需要二元体系 MSO₄-H₂O 以及三元体系 MSO₄-H₂SO₄-H₂O 在高温下的组分活度值.但到目前为止,二元体系 MSO₄-H₂O 中已有水的活度测量值报道仅限于 25 °C^[79-81],在高温下的水的活度的实验数据均未见任何文献报道.为使模型能准确描述这些体系的高温(> 90 °C)性质,开展重金属硫酸盐体系在高温下的热力学性质(包括组分活度)研究就变得非常迫切和必要.

总之,为解决在重金属湿法冶金过程中钙结晶的有害问题,应大力开展相关体系的溶液化学和相化学的基础研究,其中,钙在重金属硫酸盐体系高温溶解度的实验研究,能描述硫酸盐离子缔合的合理热力学预测模型,硫酸盐水溶液结构的光谱和量子化学研究,以及硫酸盐水溶液高温下水的活度测定应是未来研究工作的着力点.

致谢 本工作得到中南大学“升华学者”特聘教授人才计划、国家重点基础研究发展计划(2007CB613601)、中南大学“相图及材料设计与制备科学中心”(206001146) 和国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(50721003)的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 烟伟, 蔡万玲. 从混合铜矿混合酸浸出液中去除 Ca 和 Fe 结晶、重结晶制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 工艺研究. *湿法冶金*, 2000, 19: 16—20
- 2 汪明礼, 罗龙. 从混合铜矿制取硫酸铜工艺研究. *石油化工应用*, 2006, (3): 10—12
- 3 梅光贵, 钟云波. 铜矿石或铜精矿制备硫酸铜的湿法工艺. *中南工业大学学报*, 1995, 26: 610—613
- 4 张博亚, 王吉坤. 湿法炼锌过程中镁脱除的研究. *有色金属(冶炼部分)*, 2007, (6): 13—15
- 5 郭天立, 王明辉, 未立清, 杨如中. 湿法炼锌工艺中钙镁等杂质脱除的方法探索. *有色矿冶*, 2007, 23: 34—36
- 6 刘国鼎. 用氟化物沉淀法净化硫酸锌溶液除钙镁. *株冶科技*, 1995, 23: 30—33
- 7 杨景. 湿法炼锌过程中钙镁结晶的危害及对策. *株冶科技*, 2001, 29: 1—5
- 8 Эатошская ВМ. 硫酸钙在硫酸锌溶液中的溶解度. *株冶科技*, 1989, 17: 63—65
- 9 Freyer D, Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. *Monatsh Chem*, 2003, 134: 693—719
- 10 赵立新, 孙来九, 郭人民, 张小燕, 孙宝莲. 含锰废水制备高纯碳酸锰除钙的研究. *无机盐工业*, 2001, 33: 38—39
- 11 罗昌瑞, 龙海平, 农德连. 高纯硫酸锰的工业生产实践. *中国锰业*, 2007, 25: 14—17
- 12 胡国荣, 周玉琳, 彭忠东. 用工业硫酸锰制取高纯碳酸锰的工艺研究. *中国锰业*, 2007, 25: 14—17
- 13 李朋恺, 刘萱念, 赵开颜, 敖猛. 贫锰矿制备高纯微晶碳酸锰的研究. *无机盐工业*, 1994, 6: 4—7
- 14 张保平, 唐漠堂, 杨声海. 共沉淀法制备锰锌软磁铁氧体前驱体共沉过程中钙、镁深度脱除的热力学分析. *湿法冶金*, 2003, 22: 200—203
- 15 D'Ans J, Bredtschneider D, Eick H, Freund HE. Calcium sulfate. *Kali u Steinsalz*, 1954, 9: 17—17
- 16 Hulett GA. The solubility of gypsum as affected by size of particles and by different crystallographic surfaces. *J Am Chem Soc*, 1905, 27: 49—56
- 17 Hulett GA, Allen LE. The solubility of gypsum. *J Am Chem Soc*, 1902, 24: 667—679
- 18 Raju KUG, Atkinson G. The thermodynamics of “Scale” mineral solubilities calcium sulfate in aqueous NaCl. *J Chem Eng Data*, 1990, 35: 361—366
- 19 Hill AE. The transition temperature of gypsum to anhydrite. *J Am Chem Soc*, 1937, 59: 2242—2244
- 20 Melcher AC. The solubility of silver chloride, Barium sulphate, and calcium sulphate at high temperatures. *J Am Chem Soc*, 1910, 32: 50—66
- 21 Partridge EP, White AH. The solubility of calcium sulfate from 0 to 200 °C. *J Am Chem Soc*, 1929, 51: 360—370
- 22 Hall RE, Robb JA, Coleman CE. The solubility of sulfate at boiler-water temperatures. *J Am Chem Soc*, 1926, 48: 927—938
- 23 Bock E. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C. *Can J Chem*, 1961, 39: 1746—1751
- 24 Hill AE, Wills JH. Ternary systems XXIV calcium sulfate, sodium sulfate and water. *J Am Chem Soc*, 1938, 60: 1647—1655
- 25 Power WH, Fabuss BM. Transient solubilities in the calcium sulfate water system. *J Chem Eng Data*, 1964, 9: 437—442
- 26 Marshall WL, Slusher R. Aqueous systems at high temperature. Solubility to 200 degree of calcium sulfate and its hydrates in sea water and saline water concentrates and temperature-concentration limits. *J Chem Eng Data*, 1968, 13: 88—93
- 27 Glater J, Schwartz J. High-temperature solubilities of calcium sulfate hemihydrate and anhydrate in natural seawater concentrates. *J Chem Eng Data*, 1976, 21: 47—52
- 28 Cameron FK, Breazeale JF. Solubility of calcium sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. *J Phys Chem*, 1903, 7: 571—577
- 29 Marshall WL, Jones EV. Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350 °C evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions. *J Phys Chem*, 1966, 70: 4028—4040
- 30 Zdanovskii AB, Vlasov GA. Determination of the boundaries of the reciprocal transformations $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and c- CaSO_4 in H_2SO_4 solutions. *Russ J Inorg Chem*, 1968, 13: 1318—1319
- 31 Dutrizac JE. Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy*, 2002, 65: 109—135
- 32 Zdanovskii AB, Vlasov GA. Dehydration of gypsum in sulfuric acid solutions. *Russ J Inorg Chem*, 1968, 13: 1418—1420
- 33 Wehde KH, Stichlmair J. Solubility characteristics of inorganic sulphates in sulphuric acids of various concentrations. *Chem Ing Tech*, 1985,

- 57: 348—349
- 34 Ling Y, Demopoulos GP. Solubility of calcium sulfate hydrates in (0 to 3.5) mol · kg⁻¹ sulfuric acid solutions at 100 °C. *J Chem Eng Data*, 2004, 49: 1263—1268
- 35 Zdanovskii AB, Vlasov GA, Sotnikova LI. Solubility of γ -anhydrite in concentrated sulfuric acid solutions at 25 and 96 deg. *Russ J Inorg Chem*, 1968, 13: 3104—3106
- 36 Zdanovskii AB, Vlasov GA, Sotnikova LI. Determination of the transformation limits of CaSO₄·2H₂O and γ -CaSO₄ in sulfuric acid solutions. *Zh Neorg Khim*, 1968, 13: 2552—2554
- 37 Bell JM, Taber WC. The solubility of gypsum in copper sulphate solutions. *J Phys Chem*, 1907, 11: 637—638
- 38 Harkins WD, Paine HM. Intermediate and complex ions V the solubility product and activity of the ions in bi-bivalent salts¹. *J Am Chem Soc*, 1919, 41: 1155—1168
- 39 Wollmann G, Vogit W. Solubility of gypsum in MSO₄ solutions (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 K and 313.15 K. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 1375—1380
- 40 Mutalala BK, Umetsu Y, Tozawa K. Solubility of calcium sulfate in acidic copper sulfate solutions over the temperature range of 298 to 333 K. *Mater Trans JIM*, 1989, 30: 394—402
- 41 Umetsu Y, Mutalala BK, Tozawa K. Solubility of CaSO₄ in solutions of zinc, magnesium, copper and cobalt sulfates over a temperature range of 25 to 200 °C. *J Mining Metallurgy Japan*, 1989, 6: 13—22
- 42 Umetsu Y, Mutalala BK, Tozawa K. 25–200 °C の温度範囲硫酸塩溶液中 CaSO₄ の溶解度. *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho*, 1989, 45: 13—22
- 43 Dutrizac JE, Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated copper sulphate electrorefining solutions. *Hydrometallurgy*, 2008, 92: 54—68
- 44 Hagemann S. Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink Blei und Cadmium in salinaren Lösungen. Germany: GRS-report 219 Braunschweig, 2008
- 45 Zatonskaya VM, Volkova NA, Krashenina SV, Samoilenko AI, Burtseva NF. Solubility of gypsum in zinc sulfate solutions. *Tsvetnye Metally (Non-Ferrous Metals)*, 1988, 29: 25—26
- 46 Dutrizac JE. The iron control problem in zinc hydrometallurgy, and possible solutions. *Acta Metall Slovaca*, 1996, 65: 88—102
- 47 Korf DM, Fomina EA. Solubilities in the system MnSO₄-CaSO₄-H₂O at 25 and 75 °C. *Zh Neorg Khim*, 1963, 8: 1022—1023
- 48 Zhelnin BI, Gorshtein GI, Bezprozvannaya LKh. Solubility of calcium sulfate dihydrate in manganese sulfate solutions. *Zh Prikl Khim*, 1973, 46: 506—510
- 49 Farrah HE, Lawrance GA, Wanless EJ. Gypsum-anhydrite transformation in hot acidic manganese sulfate solution. A comparative kinetic study employing several analytical Methods. *Hydrometallurgy*, 2004, 75: 91—98
- 50 Campbell AN, Yanick NS. The system NiSO₄-CaSO₄-H₂O. *Trans Faraday Soc*, 1932, 28: 657—661
- 51 Azimi G, Papangelakis VG. The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250 °C. *Hydrometallurgy*, 2010, 102: 1—13
- 52 Dutrizac JE, Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*, 2006: 82, 13—31
- 53 Azimi G, Papangelakis VG. Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 290: 88—94
- 54 Tanji KK, Doneen LD. Predictions on the solubility of gypsum in aqueous salt solutions. *Water Resources Res*, 1966, 2: 543—548
- 55 Vesiene T, Valuziene B. Ammonium sulfate-magnesium sulfate-calcium sulfate-water system. *Zh Neorg Khim*, 1969, 14: 1096—1098
- 56 Novikova LV. Study of the solubility in the system CaSO₄-MgSO₄-H₂O at 35 °C by the use of tagged atoms. *Zh Neorg Khim*, 1957, 2: 662—667
- 57 Tanji KK, Environ. Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.15 M and at 25 deg. *Sci Technol*, 1969, 3: 656—661
- 58 Arslan A, Dutt GR. Solubility of gypsum and its prediction in aqueous solutions of mixed electrolytes. *Soil Sci*, 1993, 155: 37—47
- 59 Kolosov AS. Isotherms of the system MgSO₄-CaSO₄-H₂O at 25 °C. *Trudy Khim-Met Inst Akad Nauk SSSR, Zapadno-Sibir. Filial* 1958, 35: 29—38
- 60 Bodaleva NV, Lepeshkov IN. Solubility study in the system K₂SO₄-MgSO₄-CaSO₄-H₂O at 55 °C. *Zh Neorg Khim*, 1956, 1: 995—1007
- 61 Li ZB, Demopoulos GP. Model-based construction of calcium sulfate phase-transition diagrams in the HCl-CaCl₂-H₂O system between 0 and 100 °C. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 4517—4524

- 62 Farrah HE, Lawrance GA, Wanless EJ. Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105 °C. *Hydrometallurgy*, 2007, 86: 13—21
- 63 Azimi G, Papangelakis VG, Dutrizac JE. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 260: 300—315
- 64 Azimi G, Papangelakis VG, Dutrizac JE. Development of an MSE-based chemical model for the solubility of calcium sulphate in mixed chloride-sulphate solutions. *Fluid Phase Equilib*, 2008, 266: 172—186
- 65 Zeng D, Wang W. Solubility of anhydrit in the system $\text{CaSO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (M=Cu, Zn, Mn) at 348.1 K and 363.1K. *Pure and Appl Chem*, 2011, to be published
- 66 Mioduski, T, Gumiski, C, Zeng, D. IUPAC-NIST Solubility data series. 14. Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 1. Scandium group (Sc, Y, La), *J Phys Chem Ref Data*, 2008, 37: 1765—1853
- 67 Mioduski, T, Gumiski, C, Zeng, D. IUPAC-NIST Solubility data series. 87. Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 2. Light lanthanides (Ce-Eu), *J Phys Chem Ref Data*, 2009, 38: 441—562
- 68 Mioduski T, Gumiski C, Zeng D. IUPAC-NIST solubility data series. 87. Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 3. Heavy lanthanides (Gd-Lu), *J Phys Chem Ref Data*, 2009, 38: 750—838
- 69 Zeng D, Liu H, Chen Q. Simulation and prediction of solubility phase diagram for the separation of MgCl_2 from LiCl brine using HCl as a salting-out agent. *Hydrometallurgy*, 2007, 89: 21—31
- 70 胡克源, 柳大纲. 四元体系 $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ 溶解度的实验研究. 柳大纲科学论文选集. 北京: 科学出版社, 1996. 52—183
- 71 Zeng D, Ming J, Voigt W. Thermodynamic study of the system $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *J Chem Thermodynamics*, 2008, 40: 232—239
- 72 Zeng D, Xu W, Voigt W, Yin X. Thermodynamic study of the system $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J Chem Thermodynamics*, 2008, 40: 1157—1165
- 73 尹霞, 万艳鹏, 李碧海, 曾德文. 高溶解性盐水体热力学模型预测能力的比较研究. I: 二元体系. 化学学报, 2008, 66: 1815—1826
- 74 Pitzer KS, Roy RN, Silvester LF. Thermodynamics of electrolytes. 7. Sulfuric acid. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 4930—4936
- 75 Li ZB, Demopoulos GP. Development of an improved chemical model for the estimation of CaSO_4 solubilities in the $\text{HCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system up to 100 °C. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2914—2922
- 76 Li ZB, Demopoulos GP. Speciation-based chemical equilibrium model of CaSO_4 solubility in the $\text{H+Na+Ca+Mg+Al+Fe(II)+Cl+SO}_4\text{+H}_2\text{O}$ system. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 6385—6392
- 77 Xia FF, Yi HB, Zeng D. Hydrates of copper dichloride in aqueous solution: A density functional theory and polarized continuum model investigation, polarized continuum model investigation. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 14029—14038
- 78 Xia FF, Yi HB, Zeng D. Hydrates of copper dichloride in aqueous solution: A density functional theory and polarized continuum model investigation. *J Phys Chem A*, 2010, in press
- 79 Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte Solution*. 2nd ed, 5th revised impression. London: Butterworths, 1970. 1—300
- 80 Lobo VMM. *Handbook of Electrolyte Solutions*. New York: Elsevier, 1989
- 81 Robinson RA, Jones RS. The activity coefficients of some bivalent metal sulfates in aqueous solution from vapor pressure measurements. *J Am Chem Soc*, 1936, 58: 959—961

Crystallization behavior of calcium sulfate in the hydrometallurgical process of heavy metals and their related solubility phase diagrams

WANG WenLei¹, ZENG DeWen¹, DU Yong² & CHEN QiYuan¹

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

² Science Center for Phase Diagrams & Materials Design and Manufacture, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: How to reduce the harmness of the crystallization of calcium sulfate in hydrometallurgy process is still a world-wide difficult task up to now. In the past decades, extensive investigations have been done on hydrometallurgists in order to avoid the scale formation of calcium sulfate and its hydrates on the wall of reactors or pipelines as well as their formations in the products of heavy metal sulfate crystals as impurity. During this period, the solubility phase diagrams of calcium sulfate in heavy metal sulfate aqueous solution have been also investigated. In the present work, we describe the harmness of calcium sulfate crystallization in industrial processes and review the state-of-art for basic research on the solubility phase diagrams containing calcium sulfate. Based on the extensive investigations by the present authors and the literature data, it is stressed that the fundamental research work on solubility phase diagram, component activity and modeling approach is needed to obtain a profound understanding on the crystallization behavior of calcium sulfate in heavy metal sulfate aqueous solution. Such an investigation will form an essential foundation to develop innovative methods to decrease the harmness associated with the crystallization of calcium sulfate.

Keywords: calcium sulfate, hydrometallurgy, solubility