



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101760617 A

(43) 申请公布日 2010.06.30

(21) 申请号 200810240913.5

(22) 申请日 2008.12.24

(71) 申请人 中国恩菲工程技术有限公司

地址 100038 北京市海淀区复兴路12号

(72) 发明人 刘金山 孙宁磊 王魁斑 陆业大

张文 高保军

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 廖元秋

(51) Int. Cl.

C22B 3/08(2006.01)

C22B 26/22(2006.01)

C01F 5/14(2006.01)

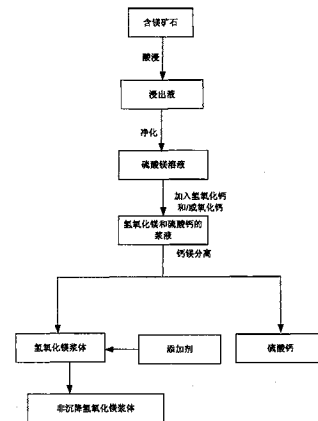
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

改进的含镁矿石浸出工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种含镁矿石的浸出工艺,包括将含镁矿石与硫酸溶液混合进行酸浸以得到含硫酸镁的浸出液;对所述浸出液进行净化得到硫酸镁溶液;将硫酸镁溶液与氢氧化钙和/或氧化钙混合,以得到含有氢氧化镁和硫酸钙的浆液;所述浆液进行钙镁分离,以得到氢氧化镁浆体和硫酸钙;和向所述氢氧化镁浆体中加入添加剂以絮凝成非沉降氢氧化镁浆体。根据本发明的工艺,能够从净化后的硫酸镁溶液中高效、低成本回收镁,回收的镁能够用于电厂脱硫,循环使用硫酸镁溶液中的镁,节约了资源。



1. 一种含镁矿石的浸出工艺,包括以下步骤:
  - A) 将含镁矿石与硫酸溶液混合进行酸浸以得到含硫酸镁的浸出液;
  - B) 对所述浸出液进行净化得到硫酸镁溶液;
  - C) 将硫酸镁溶液与氢氧化钙和 / 或氧化钙混合,以得到含有氢氧化镁和硫酸钙的浆液;
  - D) 对所述浆液进行钙镁分离,以得到氢氧化镁浆体和硫酸钙;和
  - E) 向所述氢氧化镁浆体中加入添加剂以絮凝成非沉降氢氧化镁浆体。
2. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,所述添加剂选自包括聚胺、聚合二烯丙基甲基氯化铵、二甲基胺、环氧氯丙烷的聚合物、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、硫酸化聚乙烯醇、和磷酸聚乙烯醇和它们的组合的组。
3. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,进一步包括:用硫酸溶液洗涤分离出的硫酸钙以得到含有硫酸钙和硫酸镁的滤液;和过滤所述滤液以得到硫酸镁溶液和硫酸钙。
4. 根据权利要求 3 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,进一步包括将所述硫酸镁溶液返回到步骤 C) 中。
5. 根据权利要求 3 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,进一步包括烘干得到的硫酸钙。
6. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,所述含镁矿石为含镁的硫化镍矿或含镍残积矿。
7. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,所述净化包括去除浸出液中的铁、铝、钴、镍和锰中的至少一种。
8. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,进一步包括:在步骤 C) 中加入氢氧化镁晶种。
9. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,在步骤 C) 中加入硫酸钙晶种。
10. 根据权利要求 1 所述的含镁矿石的浸出工艺,其特征在于,所述氢氧化钙和 / 或氧化钙相对于硫酸镁溶液中的硫酸镁是过量的。

## 改进的含镁矿石浸出工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶炼工艺,尤其是涉及含镁矿石的浸出工艺。

### 背景技术

[0002] 传统上的矿石冶炼是通过火法冶炼工艺进行的。近年来开发出了湿法冶炼技术。由于湿法冶炼能够有效地减少对环境的污染,并且能够适用多种不同的矿,因此正逐渐取代火法冶炼。

[0003] 目前的湿法冶炼工艺多采用硫酸浸出工艺,能够浸出矿石中所含有的多种金属元素。如果不能对这些金属元素进行回收的话,将是极大的浪费,而且浸出液中的某些成分还可能对人体造成伤害。例如对含镁矿石进行浸出时,会产生大量含有硫酸镁的溶液,由于硫酸镁又被称作“苦水”,是能够引起人腹泻的有毒物质,因此国家禁止含有硫酸镁的废水直接排放。传统的处理工艺是将含有硫酸镁的溶液进行加热蒸发,得到硫酸镁晶体。但这种处理工艺的缺点是成本高,效率低,需要消耗大量的能源,并且所得到的硫酸镁晶体的纯度低。

[0004] 例如,中国专利 CN101104521 公开了一种硫酸镁废液的处理工艺,其包括:量取一定量的硫酸镁废液,在机械搅拌条件下加热浓缩结晶,结晶后干燥,煅烧,获得的初级氧化镁,产生的烟气回收,作为制硫酸用;把得到的初级氧化镁加水消化,过滤除杂,获得氢氧化镁乳浊液,把乳浊液移入反应釜中并控制压力,在搅拌条件下通二氧化碳碳化,经过滤,获得碳酸氢镁溶液,在加热和搅拌条件下进行碳酸氢镁溶液热解便得到碱式碳酸镁沉淀,最后过滤、洗涤、烘干和煅烧,获得活性氧化镁。

[0005] 由于该技术采用蒸发-煅烧的工艺路线,因此,大量消耗了能源,对环境造成了再次污染,并且由于该工艺采用煅烧等工艺,因此对设备的要求高,进而生产成本低。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的旨在至少解决现有技术中的上述问题之一。

[0007] 为此,本发明的一个目的在于提出一种能够回收硫酸镁溶液中的镁用作脱硫用非沉降氢氧化镁的含镁矿石的浸出工艺。

[0008] 根据本发明实施例的含镁矿石的浸出工艺,包括以下步骤:

[0009] A) 将含镁矿石与硫酸溶液混合进行酸浸以得到含硫酸镁的浸出液;

[0010] B) 对所述浸出液进行净化得到硫酸镁溶液;

[0011] C) 将硫酸镁溶液与氢氧化钙和/或氧化钙混合,以得到含有氢氧化镁和硫酸钙的浆液;

[0012] D) 对所述浆液进行钙镁分离,以得到氢氧化镁浆体和硫酸钙;和

[0013] E) 向所述氢氧化镁浆体中加入添加剂以絮凝成非沉降氢氧化镁浆体。

[0014] 根据本发明实施例的含镁矿石的浸出工艺,能够高效地从硫酸镁溶液中以氢氧化镁的形式回收镁,并且回收的氢氧化镁为非沉降氢氧化镁浆体形式,能够用于电厂脱硫使

用,因此不但回收了镁,而且回收的镁能够用于电厂脱硫用,减小了对环境的污染,同时循环利用了资源,降低了成本。

[0015] 根据本发明的实施例,本发明的含镁矿石的浸出工艺还具有以下附加技术特征:

[0016] 在本发明的一个实施例中,所述添加剂选自包括聚胺、聚合二烯丙基甲基氯化铵、二甲基胺、环氧氯丙烷的聚合物、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、硫酸化聚乙烯醇、和磷酸聚乙烯醇和它们的组合的组。

[0017] 在本发明的一个实施例中,用硫酸溶液洗涤分离出的硫酸钙以得到含有硫酸钙和硫酸镁的滤液;和过滤所述滤液以得到硫酸镁溶液和硫酸钙。由此,能够进一步回收与硫酸钙(石膏)混在一起的镁,提高了镁的回收效率,并且提高了硫酸钙的纯度。

[0018] 在本发明的一个实施例中,进一步包括将所述硫酸镁溶液返回到步骤C)即沉镁步骤中,进一步提高了镁的回收效率。

[0019] 在本发明的一个实施例中,进一步包括烘干得到的硫酸钙。从而硫酸钙能够称为市售的石膏产品。

[0020] 在本发明的一个实施例中,含镁矿石为含镁的硫化镍矿或含镍残积矿硫酸,因此硫酸镁溶液为含镁的硫化镍矿或含镍残积矿硫酸浸出液经过净化之后得到的溶液。在含镁的硫化镍矿或含镍残积矿硫酸浸出中,会产生大量的含硫酸镁的溶液,因此低成本回收镁工艺在精矿硫酸浸出的工业应用中的效果更佳。在本发明进一步的实施例中,所述净化包括去除浸出液中的铁、铝、钴、镍和锰中的至少一种。这样不但有效地得到了矿石中的金属成份,而且可以回收作为硫酸浸出的废液内的镁。

[0021] 在本发明的一个实施例中,在步骤C)中加入硫酸钙晶种,能够增大生成的硫酸钙的粒度,便于钙镁分离。

[0022] 在本发明的一个实施例中,在硫酸镁与氢氧化钙和/或氧化钙反应生成氢氧化镁的反应体系中加入氢氧化镁晶种,这样可以改变结晶晶粒的尺寸,以满足不同规格氢氧化镁粒度的要求。

[0023] 本发明附加的方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明第一实施例的含镁矿石的浸出工艺的流程图;

[0025] 图2是本发明第二实施例的含镁矿石的浸出工艺的流程图;

[0026] 图3是本发明第三实施例的含镁矿石的浸出工艺的流程图。

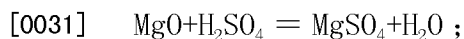
## 具体实施方式

[0027] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能解释为对本发明的限制。

[0028] 需要说明的是,在本发明中所采用的术语“氢氧化钙和/或氧化钙”是指可以使用氧化钙(生石灰,消化后称为消石灰使用),也可以使用氢氧化钙(熟石灰),也可以使用二者的混合物。在实际操作中,可以用水消化生石灰(CaO),从而得到石灰乳进行利用,主要反应为 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

[0029] 图 1 示出了根据本发明第一实施例的含镁矿石的浸出工艺的流程。

[0030] 如图 1 所示, 首先将含镁矿石与硫酸溶液混合进行酸浸以得到含硫酸镁的浸出液, 发生的反应如下:



[0032] 接着, 对所述浸出液进行净化得到硫酸镁溶液。

[0033] 本发明中所采用的硫酸浸出工艺不受到任何限制。例如, 浸出可以为富氧常压浸出或富氧高压浸出。浸出过程包括细磨含镁的硫化镍矿或含镍残积矿, 例如高镁镍精矿; 用硫酸溶液对细磨后的高镁镍精矿进行浆化; 将浆化后的精矿加入到浸出容器内, 其中浸出容器内的温度控制为 90℃ -100℃、压力为常压, 同时向浸出容器内通入氧气以便进行富氧常压浸出。在对含有硫酸镁的浸出液进行回收镁之前, 对浸出液进行净化。在本发明中所使用的术语“净化”可以是除去硫酸浸出液中的铁、铝、钴、镍和锰中的至少一种, 但本发明并不限于去除上述成分。

[0034] 对于本领域的普通技术人员而言, 硫酸浸出中的净化过程是已知的, 例如“净化”可以是除去 (或回收) 硫酸浸出液中的至少一种金属, 例如铁、铝、镍、钴和锰, 但本发明并不限于去除上述成分。

[0035] 例如, 在本发明的一个实施例中, 将富氧常压直接浸出产生的浸出液从浸出容器内排出到沉铁容器中, 将浸出液的温度调节到 75℃ ~ 80℃, 例如 78℃, 氧化、中和、并将浸出液的 PH 值调节到 3 ~ 4, 从而沉淀出铁。由于硫酸浸出工艺中的净化是本领域普通技术人员已知的, 这里不再详细赘述。

[0036] 之后, 将硫酸镁溶液与氢氧化钙和 / 或氧化钙混合, 发生以下反应:



[0038] 从而得到含有氢氧化镁和硫酸钙的浆液 (沉镁步骤)。通常情况下, 氢氧化钙和 / 或氧化钙相对于硫酸镁溶液中的硫酸镁可以是过量的。

[0039] 接着, 分离氢氧化镁和硫酸钙 (钙镁分离), 得到氢氧化镁浆体和硫酸钙, 钙镁分离的工艺可以是本领域中已知的任何工艺, 例如, 在本发明的一个实施例中可以采用在氢氧化钙和 / 或氧化钙与硫酸镁生成氢氧化镁的反应体系中加入硫酸钙晶种, 因此, 在硫酸镁与氢氧化钙进行反应的时候, 所形成的硫酸钙沉淀会形成在晶种上, 从而硫酸钙沉淀的粒度能够进一步增大, 即形成大粒度的硫酸钙沉淀, 由此便于后续硫酸钙与氢氧化镁沉淀之间的分离。

[0040] 下一步, 向分离出硫酸钙的氢氧化镁浆体加入添加剂, 以便使氢氧化镁浆体絮凝成长时间不沉降的浆体, 换言之, 使氢氧化镁在浆体内长时间成悬浮状态, 从而可以用于例如电厂脱硫。由此, 不但回收了硫酸镁溶液中的镁, 而且通过加入添加剂能够将回收的镁用于脱硫, 节约了资源, 降低了成本, 提高了环保性。

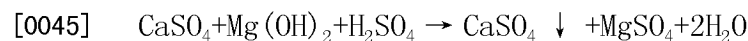
[0041] 上述添加剂包括阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂, 其中阳离子表面活性剂选自包括聚胺, 聚合二烯丙基甲基氯化铵, 二甲基胺和环氧氯丙烷的聚合物和它们的组合的组。阴离子表面活性剂选自包括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、硫酸化聚乙烯醇、磷酸聚乙烯醇和它们的组合的组。

[0042] 根据本发明实施例的含镁矿石的浸出工艺, 能够高效地从净化后的硫酸镁溶液中以氢氧化镁的形式回收镁, 并且回收的氢氧化镁为非沉降氢氧化镁浆体形式, 能够用于

电厂脱硫使用,因此不但回收了镁,而且回收的镁能够用于电厂脱硫用,减小了对环境的污染,同时循环利用了资源,降低了成本

[0043] 如图 2 所示,根据本发明第二实施例的含镁矿石的浸出工艺进一步包括在将硫酸镁溶液与石灰乳混合时加入氢氧化镁晶种,这样可以改变结晶晶粒的尺寸,以满足不同规格氢氧化镁粒度的要求。

[0044] 如图 3 所示,根据本发明第三实施例,含镁矿石的浸出工艺进一步包括以下步骤:在将硫酸镁溶液与石灰乳混合时加入硫酸钙晶种,这样能够增大生产的硫酸钙的粒度,从而便于钙镁分离。另外,用硫酸溶液洗涤分离出的硫酸钙,反应如下:



[0046] 从而得到含有硫酸钙和硫酸镁的滤液;并且通过过滤将硫酸钙从滤液中分离出来并且得到硫酸镁溶液。其中硫酸镁溶液返回到氢氧化钙和 / 或氧化钙混合的步骤中,从而更加彻底地回收镁。此外,分离出的硫酸钙进一步烘干,可以作为市售的石膏产品。

[0047] 下面描述根据本发明实施例的具体示例。

[0048] 示例 1

[0049] 表 1 :含镁矿石硫酸浸出液经过净化之后得到的硫酸镁溶液成分表 (g/l)

[0050]

Mg	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Ni	Co	Mn	Fe
26	103	0.023	0.004	0.0016	0.0024	0.002

[0051] 取表 1 的硫酸镁溶液 500ml

[0052] 将硫酸镁溶液与浓度 5%~20(重量百分比)%的石灰乳浆混合,石灰乳过量 1.05

[0053] 沉淀时间:1 小时~2 小时

[0054] 温度:35℃~55℃

[0055] 分离石膏及氢氧化镁

[0056] 产出石膏纯度 ≥ 95%, Mg ≤ 0.5-1%

[0057] 向氢氧化镁浆体中加入添加剂搅拌均匀

[0058] 搅拌时间:0.5 小时~1 小时

[0059] 将氢氧化镁浆体絮凝成 20-45%的非沉降氢氧化镁浆体。

[0060] 示例 2

[0061] 在将石灰乳与硫酸镁溶液混合的同时加入预先制备的石膏晶种;

[0062] 其他步骤与示例 1 相同。

[0063] 示例 3

[0064] 在将石灰乳与硫酸镁溶液混合的同时加入预先制备的氢氧化镁晶种;

[0065] 其他步骤与示例 1 相同。

[0066] 示例 4

[0067] 将示例 1-3 中任一项产出的石膏加入硫酸酸化

[0068] 温度 20℃-45℃

[0069] PH1.0-3.5

[0070] 时间 0.5 小时

[0071] 过滤产出石膏及硫酸镁滤液

[0072] 硫酸镁滤液返回沉镁工序

[0073] 示例 5

[0074] 将示例 4 的湿石膏烘干

[0075] 烘干温度 50℃ -80℃

[0076] 烘干时间 0.5 小时 -1 小时

[0077] 石膏纯度  $\geq 98\%$

[0078] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同限定。

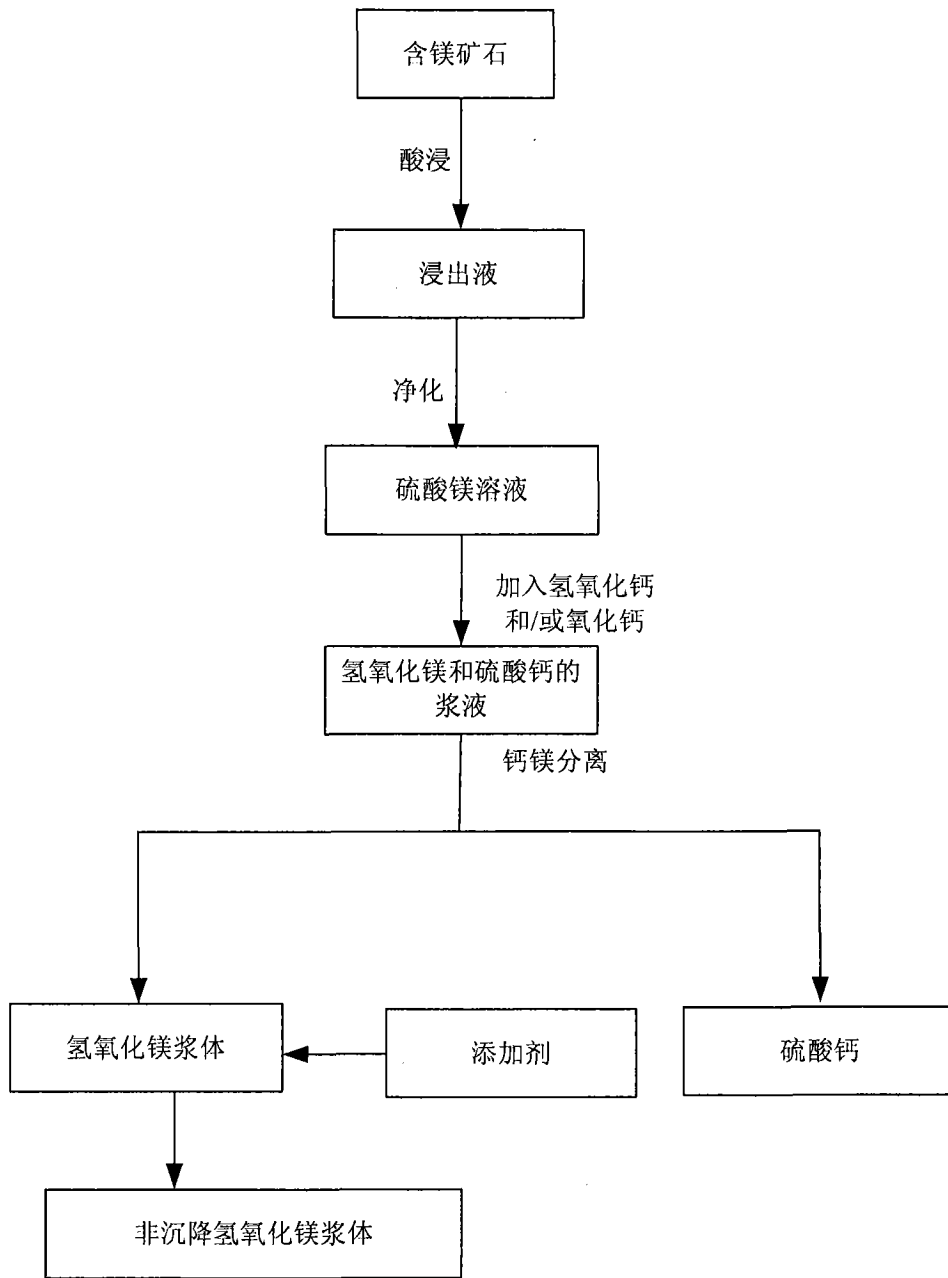


图 1



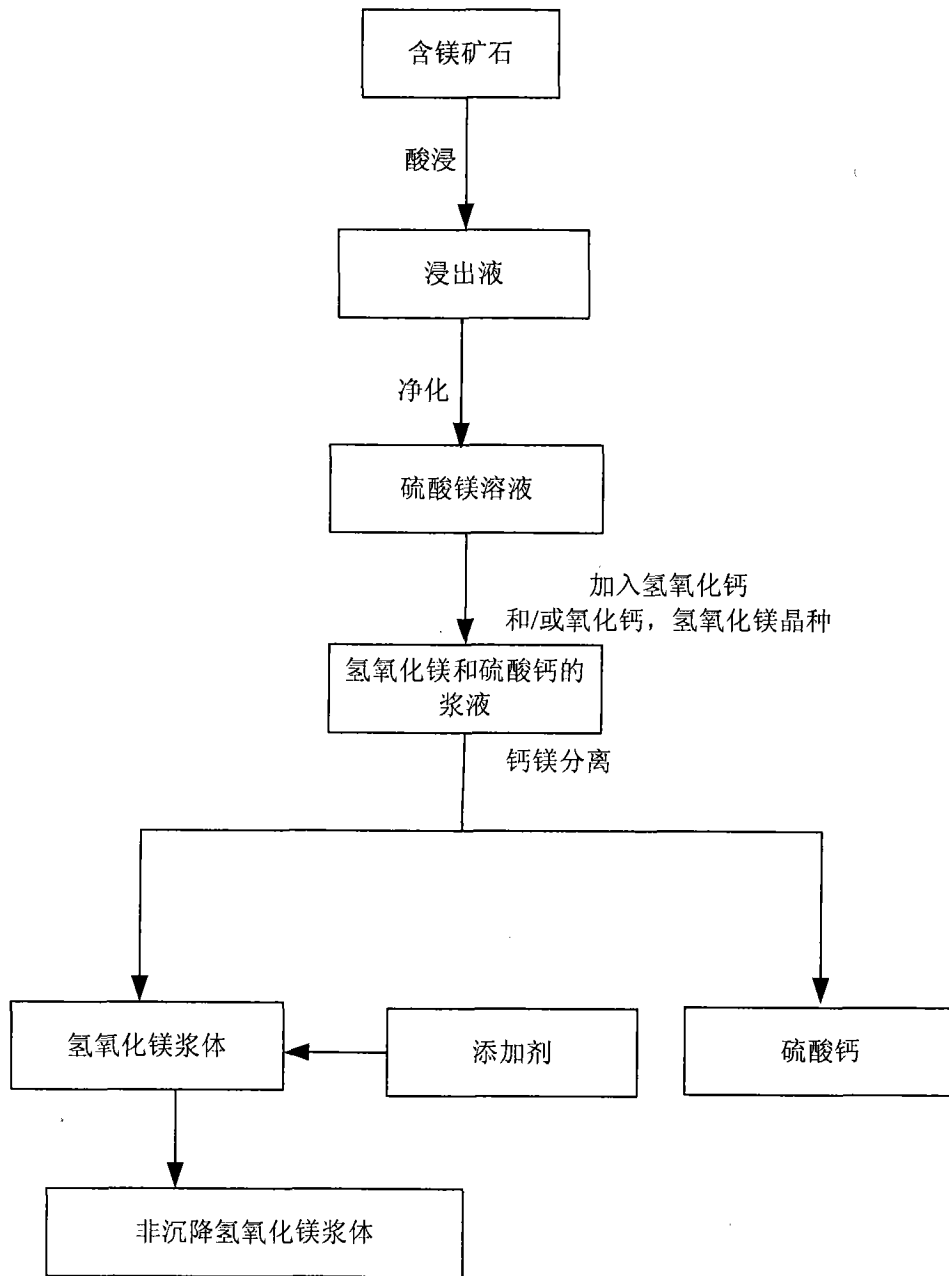


图 2

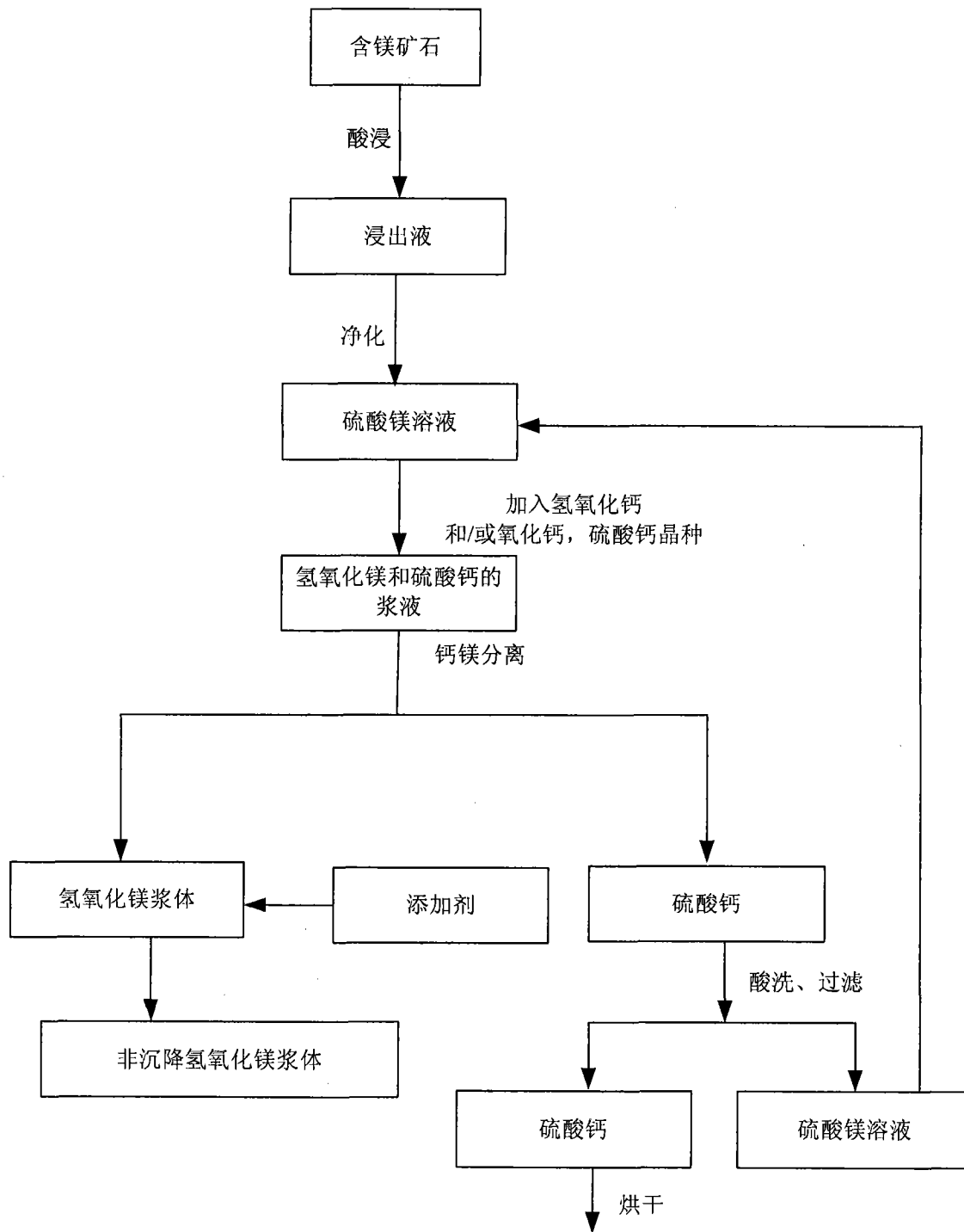


图 3