



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101607721 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200910063283.3

CN 1757600 A, 2006.04.12, 权利要求 1-6.

(22) 申请日 2009.07.23

CN 1050411 A, 1991.04.03, 说明书第 1 页第 5 段至第 6 页第 3 页第 4 行.

(73) 专利权人 宜昌弘林华镁矿业投资有限公司
地址 443100 湖北省宜昌市夷陵区夷兴大道
114 号

CN 1424253 A, 2003.06.18, 说明书第 2 页第 12 行至第 3 页第 4 行.

审查员 谢燕婷

(72) 发明人 杨刚 林涛

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001
代理人 王敏锋

(51) Int. Cl.

C01F 5/14 (2006.01)

C01B 33/22 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101224902 A, 2008.07.23, 权利要求 1.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

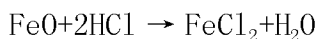
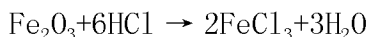
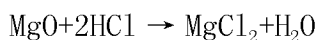
利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,步骤是:1. 将橄榄石矿粉与盐酸混合浸出反应;2. 将酸浸后的酸浸液加入搪瓷反应釜中,加入氧化剂双氧水进行氧化;3. 将反应后固体产物,其成分为氢氧化铁进行固液分离后,洗涤,经干燥后为铁红;4. 将固液分离后的滤液继续加入氨水;5. 将含氢氧化镁的浆料在反应物里停留陈化,洗涤,干燥,粉碎后得到高纯氢氧化镁;6. 将经盐酸浸出后的固体与烧碱反应,生成含硅酸钠的浆液;7. 将与烧碱溶液反应后的反应产物过滤,洗涤,得六硅酸镁。本发明使得氧化镁得到充分回收。保证了氨的全部循环,提高了矿石中氧化镁的收率,降低了氢氧化镁的成本并同时保证了氢氧化镁的纯度,达到 99% 以上。

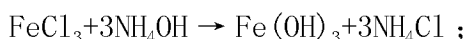
1. 一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,其步骤如下:

A、将橄榄石矿粉粉碎至 90-110 目,然后将橄榄石矿粉与盐酸混合浸出反应,经过过滤洗涤后获得氯化镁、氯化亚铁和氯化铁、还含有氯化钙、氯化铝成分的混合溶液,其反应方程式为:



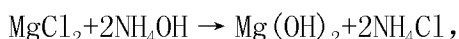
反应温度控制在 95 ~ 110℃,所述盐酸的浓度为 15-25wt% ;

B、将酸浸后的酸浸液加入搪瓷反应釜中,加入氧化剂双氧水进行氧化,同时加入氨水或氨气,调节 pH 值到 7 ~ 8,其反应方程式为:



C、将上述反应后的固体产物,其成分为氢氧化铁,还含有氢氧化铝、氢氧化镁进行固液分离后,用水洗涤,固体产物经干燥后为铁红,然后经 500℃ 的温度,煅烧成 Fe_2O_3 ;

D、将固液分离后的滤液继续加入氨水,反应温度控制在 50 ~ 80℃,pH 值最终达到 10,反应方程式如下:



所述氨水的浓度为 10-30wt% ;

E、将含氢氧化镁的浆料在反应物里停留两个小时进行陈化,然后进行过滤操作,将固体用水进行洗涤,后经 110℃ 蒸汽干燥,粉碎后得到高纯氢氧化镁产品;

F、将步骤 (B) 中经盐酸浸出后的固体与烧碱反应,反应温度 95 ~ 110℃,常压,反应时间 1.5 ~ 3 小时,生成含硅酸钠的浆液,其反应方程式为:



G、将步骤 (F) 中与烧碱溶液反应后的反应产物进行过滤,用水洗涤,除去残渣后的滤液直接与上述步骤 (E) 中分离了氢氧化镁的滤液进行反应,反应温度在 50 ~ 110℃,常压,反应时间 1 ~ 1.5 小时,过滤,将固体用水进行洗涤,后经 110℃ 蒸汽干燥,粉碎后即获得六硅酸镁产品。

利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法

技术领域

[0001] 本发明属于非金属矿物加工与环境保护领域,更具体涉及一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,可用于处理橄榄石矿生产耐火材料等产品后的剩余尾矿块状颗粒或者粉末。

背景技术

[0002] 橄榄岩是玄武岩质岩浆析晶出来的橄榄石经分解作用聚集而成的超基性深沉岩。橄榄岩由橄榄石和辉石组成,其余为少量的角闪石、黑云母、磁铁矿等,常呈特有的橄榄绿色,有时也呈褐色或黑色,比重 2.94~3.37。若橄榄石含量超过 90%,则称为纯橄榄岩。纯橄榄岩具有鲜明的橄榄绿、深绿或暗灰色等,呈致密块状,为全晶质自形或他形粒状结构, MgO 含量一般为 36%~45%。镁橄榄石由于地质生成和矿物结构原因,属世界稀有资源之一。湖北宜昌太平溪橄榄石资源丰富,储量约 6 亿吨。但是资源蚀变严重,未蚀变橄榄石 ($MgO \geq 44\%$, 灼失量 $\leq 3\%$) 仅有数千万吨,且埋藏在数百米以下的深部,而占 90% 以上的橄榄石,已不同程度的蚀变成 $MgO < 40\%$, 灼失量 $> 8\%$ 的纯橄榄岩和蛇纹石,尤其是矿区表层数亿吨蚀变纯橄榄岩(蛇纹石), $MgO < 32\%$, 灼失量 $> 10\%$, 不能为工业直接应用,需经过煅烧后方可作为冶金耐火材料。因此一部分只能作低档钙镁磷肥原料,资源利用率低。在橄榄石开采过程中,大约有 30% 的橄榄石粉末没有经济价值,只能选择丢弃,不仅资源浪费,而且对环境造成了影响。

[0003] 国内有众多关于蛇纹石矿的综合利用的发明专利,方法是使用硫酸或盐酸在一定反应条件下反应后分别利用酸浸出液加碱制取氢氧化镁;固体渣与烧碱反应后再与酸反应制取白炭黑。而体系中的铁最终制备氧化铁红。

[0004] 本发明是针对国内的橄榄石资源的利用现状,提出了一种利用橄榄石尾矿矿粉综合利用的新方法和新工艺。利用尾矿矿粉可以制备市场前景好、附加值高的高纯氢氧化镁和六硅酸镁。本发明对橄榄石尾矿的综合利用、环境保护及橄榄石矿石企业的产业调整,建立循环经济模式等均有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是在于提供了一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,利用盐酸浸出矿物,其浸出率较之硫酸更高;并同时生产出新型产品六硅酸镁。发挥了传统卤水-氨法能制备高纯氢氧化镁的最大优势,又可以克服氨法制备氢氧化镁的技术弊端,即氧化镁回收率低的缺点,使得氧化镁得到充分回收。

[0006] 为了实现上述的目的,本发明采用以下技术措施:

[0007] 将橄榄石矿粉粉碎至 100 目左右,与盐酸溶液进行浸出反应,后进行固液分离,洗涤;将获得的滤液和洗液混合后加入氧化剂双氧水及氨进行反应,控制 pH 值 7~8 左右时沉淀液体中的铁等组分,沉淀物经洗涤,干燥后获得铁红产品;过滤除去沉淀物后,继续加氨水反应,将 pH 值最终控制在 10 以上,进行固液分离,固体进行洗涤,干燥,获得高纯氢氧

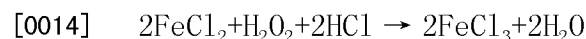
化镁。将盐酸浸出处理后的固体与烧碱溶液反应,反应后将产物进行过滤,取滤液与上述分离氢氧化镁以后的滤液进行混合反应,并同时蒸出氨,然后进行固液分离,洗涤所获得的固体,经干燥处理,获得六硅酸镁产品;蒸出的氨冷凝后循环使用。一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,其步骤如下:

[0008] 1. 将橄榄石矿粉与盐酸混合浸出反应,经过过滤洗涤后获得氯化镁、氯化亚铁和氯化铁(浓度分别为:100~150g/L,5~12g/L,4~10g/L),此外还含有微量的氯化钙、氯化铝,浓度在1g/L以下的混合溶液,将橄榄石矿粉粉碎至60-110目,其反应方程式为:



[0012] 反应温度控制在95~110℃。

[0013] 2. 将盐酸浸出后的酸浸液加入搪瓷反应釜中,加入氧化剂双氧水进行氧化,同时加入氨水或氨气,调节pH值到7~8,其反应方程式为:



[0016] 3. 将上述反应后的固体产物,其主要成分为氢氧化铁,还含有微量的氢氧化铝、氢氧化镁等进行固液分离后,用水洗涤,固体产物经干燥后为铁红,然后经500℃的温度,可煅烧成 Fe_2O_3 。

[0017] 4. 将固液分离后的滤液继续加入氨水,反应温度控制在50~80℃,pH值最终达到10~11以上,反应方程式如下:



[0019] 5. 将含氢氧化镁的浆料在反应物里停留两个小时进行陈化,然后进行过滤操作,将固体用水进行洗涤,后经110℃蒸汽干燥,粉碎至100目,得到高纯氢氧化镁产品。

[0020] 6. 将步骤(2)中经盐酸浸出后的固体与烧碱反应,反应温度95~110℃,常压(0.05Mpa以下),反应时间1.5~3小时,生成含硅酸钠的浆液,其反应方程式为:



[0022] 7. 将对步骤(6)与烧碱溶液反应后的反应产物进行过滤,用水洗涤。除去残渣后的滤液直接与上述步骤(5)中分离了氢氧化镁的滤液进行反应,反应温度在50~110℃,常压(0.05Mpa以下),反应时间1~1.5。然后进行过滤操作,将固体用水进行洗涤,后经110℃蒸汽干燥,粉碎后即获得六硅酸镁产品。其反应方程式为:



[0024] 本发明的工艺条件包括:

[0025] 1、盐酸浸出的温度95~110℃,盐酸的浓度在15~25%(质量浓度)之间,反应温度95~110℃,常压状态(0.05Mpa以下),反应时间1.5~3小时。盐酸所用的量取决于矿石的 $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 的含量,最终控制pH值在0~1之间。

[0026] 2、除铁反应温度在50~80℃,氨水的浓度在10~30%(质量浓度)。氧化剂为双氧水,保证矿石中的铁均被氧化。沉氢氧化镁反应时间为1~2小时,陈化0.5~1小时,氨水的总量为反应所需氨的1倍,除铁时pH控制在7~8,沉氢氧化镁控制在10以上。

[0027] 3、烧碱的配比按照与盐酸的加入量进行配比,最后加入生石灰,将pH调节至12以

上,以保证氨的全部循环,烧碱浓度在 15 ~ 25% (质量浓度) 反应温度 95 ~ 110℃,常压 (0.05Mpa 以下),反应时间 1.5 ~ 3 小时。

[0028] 4、六硅酸镁合成的反应温度在 50 ~ 110℃,反应时间 1 ~ 1.5 小时。

[0029] 本发明的工艺特点利用了橄榄石矿生产耐火材料等产品所剩余的尾矿,采取盐酸浸出铁镁、烧碱浸出硅的原理,结合了公认的卤水-氨法制备高纯氢氧化镁的工艺特点,既产出高纯的氢氧化镁,又产出了新型的吸附材料六硅酸镁,修正了现有的卤水-氨法制氢氧化镁的工艺流程,保证了氨的全部循环,提高了矿石中氧化镁的收率,降低了氢氧化镁的制备成本并同时保证了氢氧化镁的纯度,达到 99% 以上。六硅酸镁产品中 SiO_2 含量为 62 ~ 66%, MgO 为 13 ~ 16%,其他指标均达到了国家标准。本发明方法易行,操作简便,回收率高,保证了氨的全部循环,提高了矿石中氧化镁的收率,降低了氢氧化镁的成本并同时保证了氢氧化镁的纯度,达到 99% 以上。整个工艺为一个能够充分利用橄榄石中镁资源和硅资源的工艺技术。

附图说明

[0030] 图 1 为一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁的方法的工艺流程简图。其中:1 盐酸浸出,2 过滤,3 氨中和沉铁,4 过滤干燥,5 氨中和沉镁,6 过滤干燥,7 烧碱浸出,8 过滤,9 沉淀反应,10 过滤干燥,11 蒸氨反应,12 硫酸根脱除

[0031] 图 2 为一种氢氧化镁的 XRD 谱图。(谱图证明产品为纯的氢氧化镁,没有其他的杂质的谱峰存在)

[0032] 图 3 为一种六硅酸镁 XRD 谱图。(谱图证明产品为一个无定形的物质,与六硅酸镁的标准谱图一致)

具体实施方式

[0033] 按照附图说明中的工艺流程简图,取一定量的橄榄石矿粉放置于三口烧瓶中,加入盐酸溶液,加热搅拌,控制反应时间,温度达到沸腾时,在一个瓶口设置冷凝器,保证盐酸不挥发,完成盐酸浸出 1。反应完成后,利用真空抽滤将固体与液体分开,对固体进行洗涤,过滤 2;将滤液与洗涤液混合后加入双氧水,在水浴中放置三口烧瓶,控制反应温度,缓慢加入氨水,控制 pH 值达到 7 ~ 8 时,反应停止,氨中和沉铁 3,进行固液分离,固体经洗涤,干燥后生产铁红,过滤干燥 4。将滤液进行加入氨水,反应温度不变,但 pH 达到 10 以上时,停止加入氨水,然后陈化 1 个小时,氨中和沉镁 5,然后进行过滤,对固体进行洗涤,干燥,制备高纯氢氧化镁,过滤干燥 6。将盐酸浸出后的固体与烧碱溶液进行反应,反应也在三口烧瓶中,加入烧碱溶液,加热搅拌,控制反应时间,温度达到沸腾时,在一个瓶口设置冷凝器,保证溶液不挥发,烧碱浸出 7。反应完成后,进行过滤,过滤 8。将滤液与沉淀氢氧化镁的溶液进行混合,仍然在烧瓶中进行反应,制备六硅酸镁产品,沉淀反应 9,过滤干燥 10,与此同时进行部分的蒸氨反应。取出固体后的滤液进行加入石灰继续进行蒸氨反应,保证氨的循环使用,蒸氨反应 11,硫酸根脱除 12。

[0034] 实施例 1:

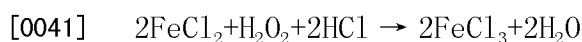
[0035] 一种利用橄榄石尾矿制备高纯氢氧化镁及六硅酸镁的方法,其步骤是:

[0036] 1. 盐酸浸出 1:橄榄石矿粉粉碎至 90-110 目,取 100 克橄榄石矿粉放入 2L 三口烧

瓶中,加入 750ml 盐酸溶液(200ml 36 ~ 38% 盐酸稀释到 750ml)。将烧瓶放置于油浴中,加热搅拌,控制反应时间为 2 小时,在一个瓶口设置冷凝器,保证盐酸不挥发,温度控制在 105℃。最终控制 pH 值等于 1。其反应方程式为:



[0040] 2. 过滤 2:对盐酸处理后的液体与固体混合物进行真空抽滤,滤饼用 100ml 的水进行洗涤。氨中和沉铁 3:与滤液进行混合,放入 2L 三口烧瓶中,放置于水浴中,温度控制在 70℃,搅拌,加入 2ml 30% (质量浓度) 的双氧水进行 20 分钟的反应,然后缓慢加入氨水,将 26 ~ 28% (质量浓度) 氨水稀释一倍,调节 pH 值至 7。过滤干燥 4:取出后进行真空抽滤,滤饼用 50ml 的水进行洗涤,后与滤液进行混合;滤饼进一步洗涤后,在干燥箱中 110℃ 下干燥 6 小时。后在马弗炉中经 500℃ 煅烧,制备出铁红。其反应方程式为:



[0043] 3. 氨中和沉镁 5:获得的液体放入 2L 三口烧瓶中,放置于水浴中,温度控制在 70℃ 继续加入氨水,直到 pH 值大于 10,停止反应,然后陈化 2 小时。反应方程式如下:



[0045] 4. 过滤干燥 6:取出后进行真空过滤,用 200ml 水洗涤后,滤饼在干燥箱中 110℃ 下干燥 6 小时,获得高纯氢氧化镁 35 克。

[0046] 5. 烧碱浸出 7:盐酸浸出的渣直接加入 500ml 10% (质量浓度) 烧碱溶液,放入 2L 三口烧瓶中,放置于油浴中,加热搅拌,控制反应时间为 2 小时,在一个瓶口设置冷凝器,保证溶液的浓度。温度控制在沸腾状态,反应温度在 102℃,0.05Mpa 以下。生成含硅酸钠的浆液,其反应方程式为:



[0048] 6. 过滤 8:将与烧碱溶液反应后的反应产物进行过滤,用水洗涤。沉淀反应 9:此时将沉氢氧化镁以后的滤液和烧碱处理的滤液进行混合反应,温度控制在 70℃,水浴加热。过滤干燥 10:将反应固体产物真空过滤、用水洗涤后、滤饼在干燥箱中 110℃ 下干燥 6 小时,即获得六硅酸镁产品 40 克。蒸氨反应 11:升高温度,进行蒸氨反应,反应时间为 1 小时。然后加入生石灰继续蒸氨,pH 在 12 以上,用去石灰 5 克。硫酸根脱除 12,产品氢氧化镁中氧化镁含量大于 69%,氯离子浓度小于 0.15%。产品六硅酸镁中 SiO₂ 浓度为 65%,氧化镁浓度为 15%,其他指标满足六硅酸镁的产品标准。其反应方程式为:



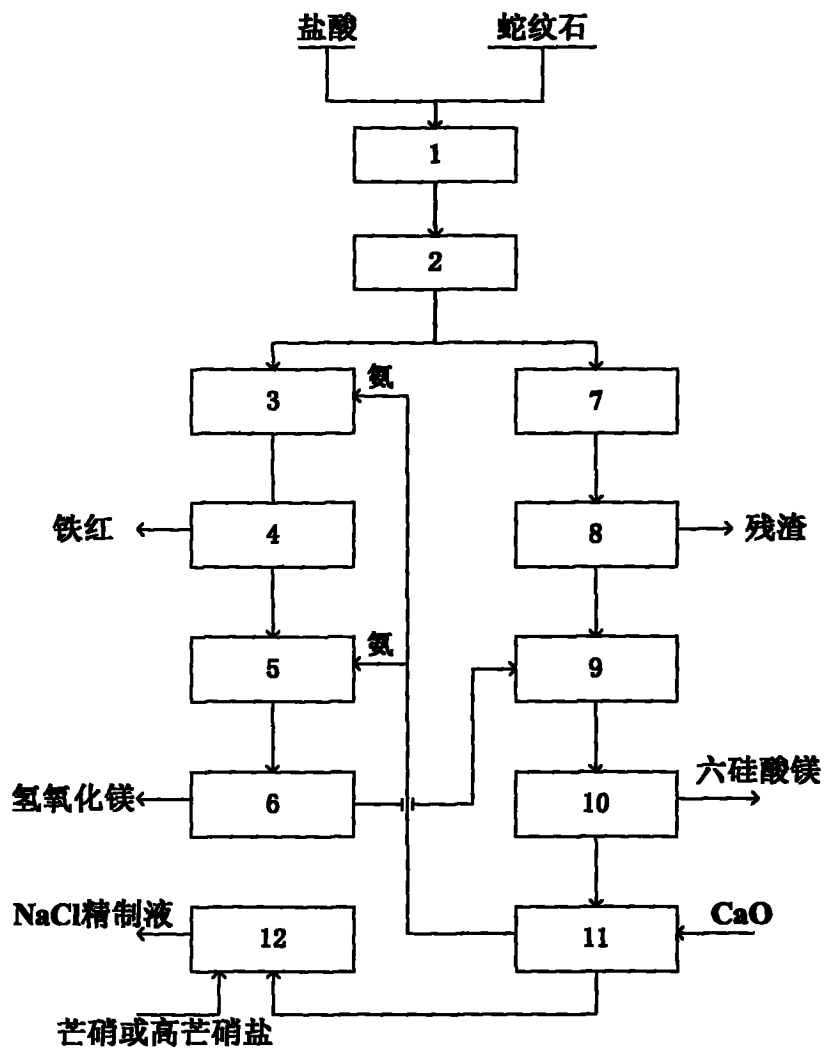


图 1

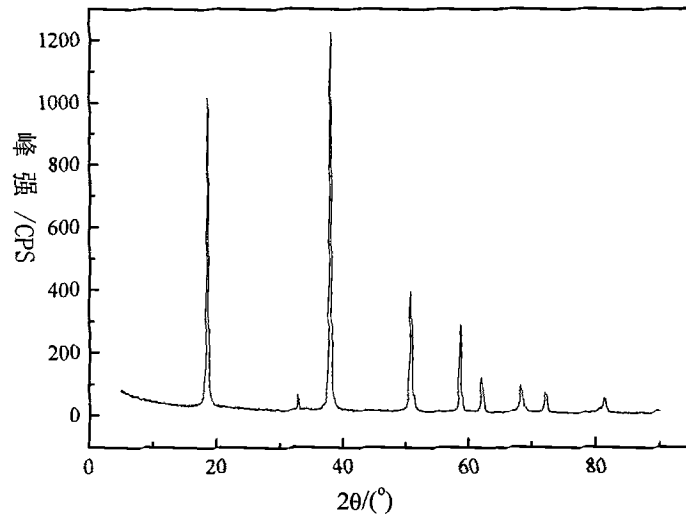


图 2

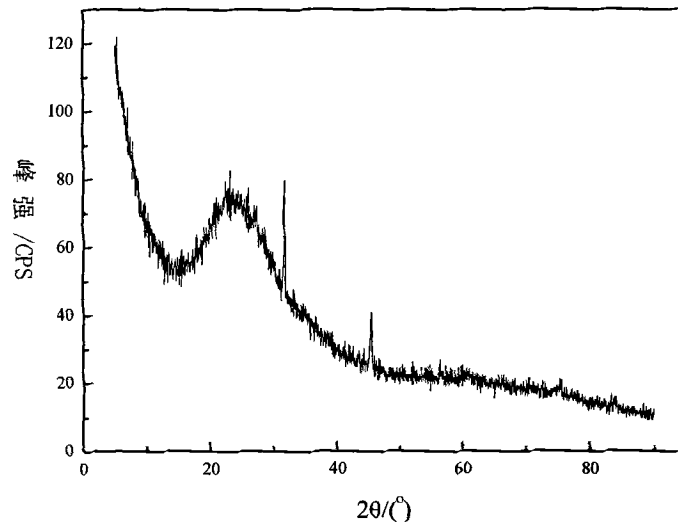


图 3