



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103011630 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201210573609.9

(22) 申请日 2012.12.26

(71) 申请人 新疆蓝天镁业股份有限公司
地址 838202 新疆维吾尔自治区吐鲁番地区
鄯善县石化园区解放南路

(72) 发明人 王云山 许景秀

(74) 专利代理机构 乌鲁木齐合纵专利商标事务
所 65105

代理人 汤洁

(51) Int. Cl.

C04B 2/10(2006.01)

C01F 5/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法

(57) 摘要

本发明涉及矿产资源加工技术领域,是一种低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其按如下步骤进行:第一步,在煅烧炉内将低品位菱镁矿石在煅烧温度下煅烧,得到菱镁矿轻烧矿石和二氧化碳,将二氧化碳回收,将该煅烧后的菱镁矿轻烧矿石进行破碎。本发明利用氨-铵盐循环再生实现低品位菱镁矿浸出、提纯、分离耦合生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,充分发挥了传统卤水-氨法制备高纯产品的优势,本发明方法是一个绿色、循环的清洁生产工艺方法,全程没有废弃物排放,综合利用资源,提高了菱镁矿资源利用率,工艺过程中不消耗强酸,其它组份得到充分利用,并且减少对环境的污染,为低品位菱镁矿资源的合理开发利用提供了新途径。

1. 低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于按如下步骤进行:第一步,在煅烧炉内将低品位菱镁矿石在煅烧温度下煅烧,得到菱镁矿轻烧矿石和二氧化碳,将二氧化碳回收,将该煅烧后的菱镁矿轻烧矿石进行破碎并磨细成轻烧粉粉末;第二步,将轻烧粉粉末水化成轻烧粉浆料,与溶解后的铵盐溶液在搪瓷釜内反应并搅拌,生成可溶性含钙镁盐溶液、氨气和浸出渣,氨气经氨精馏塔及氨冷凝器后得到氨水,可溶性含钙镁盐溶液与浸出渣固液分离后,加水洗涤浸出渣,洗涤水循环用于轻烧粉化浆;第三步,将第二步所得可溶性含钙镁盐溶液和氨水与第一步所得二氧化碳反应,经过滤和固液分离后得到碳酸钙、纯净镁盐溶液和铵盐溶液,将纯净镁盐溶液与第二步所得的氨水在不锈钢反应釜内反应并搅拌,生成氢氧化镁及含游离氨的铵盐溶液;第四步,将氢氧化镁经过过滤洗涤组合操作后得到含水氢氧化镁,进行干燥后得到高纯氢氧化镁,洗涤水经回收游离氨后用于第二步中的铵盐溶解及轻烧粉化浆;第五步,将第四步所得含水氢氧化镁煅烧得到高纯氧化镁。

2. 根据权利要求1所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第一步中的低品位菱镁矿中 $MgCO_3$ 含量为 75% 至 90%,煅烧温度为 $900^{\circ}C$ 至 $1100^{\circ}C$,轻烧粉磨细的粒度为 -200 目至 +300 目。

3. 根据权利要求2所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第二步中的轻烧粉浆料浓度为 30% 至 40%,氯化铵浓度为 20% 至 30%,在搪瓷釜内的反应温度为 $100^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$,搅拌转速为 80rpm 至 100rpm,反应时间为 2h 至 4h。

4. 根据权利要求3所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第三步中,游离氨为过量的氨并循环使用,在不锈钢反应釜内的温度为 $70^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$,搅拌转速 80 rpm 至 100rpm,反应及陈化时间为 1.5h,氨水用量相对氯化镁过量 30% 至 50%。

5. 根据权利要求1或2或3或4所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第四步中,干燥温度为 $130^{\circ}C$ 至 $170^{\circ}C$,第五步中的煅烧温度为 $500^{\circ}C$ 至 $700^{\circ}C$,铵盐为氯化铵或硫酸铵。

6. 根据权利要求1或2或3或4所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第四步中的过滤洗涤组合操作包括原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,原位洗涤一次。

7. 根据权利要求5所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于第四步中的过滤洗涤组合操作包括原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,原位洗涤一次。

8. 根据权利要求1或2或3或4所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于将第三步中所得含游离氨的铵盐溶液分别经过提取、增浓及冷凝回收等操作得到氨水,该氨水在第三步进行重复使用;所得的铵盐溶液在第二步进行重复使用。

9. 根据权利要求7所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于将第三步中所得含游离氨的铵盐溶液分别经过提取、增浓及冷凝回收等操作得到氨水,该氨水在第三步进行重复使用;所得的铵盐溶液在第二步进行重复使用。

10. 根据权利要求9所述的低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,其特征在于浸出渣为含铁铝硅钙的浸出渣,浸出渣用于生产氯氧镁水泥的添加料。

低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿产资源加工技术领域,是一种低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法。

背景技术

[0002] 菱镁矿的主要化学成分是 $MgCO_3$, 主要用途是用于制备镁系耐火材料及含镁化学品。我国的菱镁矿资源储量居于世界首位,是世界上最大的镁产品生产与出口国,由于以初级原料及附加值较低、科技含量不高的产品为主,因此存在着浪费资源、污染环境和效益低下等问题。菱镁矿是一种不可再生资源,目前,由于人们对其进行不合理的开发利用,导致我国优质的菱镁矿资源日益减少,现有大多数菱镁矿中 $MgCO_3$ 的含量低于 90% (折算成 MgO 含量低于 42%), 前景不容乐观。菱镁矿中的主要杂质包括 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等, 杂质含量高将直接导致菱镁矿中 MgO 含量的降低,进而导致其衍生产品的质量下降、生产成本的增加和生态环境的破坏等后果,并且不符合可持续发展的要求,因此对于低品位菱镁矿进行清洁、高效和综合利用的要求迫在眉睫,实现低品位菱镁矿的合理开发利用,构建清洁高效的化工生产新工艺,可极大地节省和保护优质菱镁矿资源和消除环境污染,符合国家生态文明建设与绿色、循环和集约的发展要求。

[0003] 专利申请号为 201110428374. X 的中国专利文献提到:将菱镁矿逐步进行破碎、磨矿、分级、选矿、选矿产品煅烧,煅烧后有用组分转化成镁盐制备高纯氧化镁或直接电解为金属镁,制备耐火材料。该专利可实现菱镁矿的综合利用,产品也可系列化,但存在流程较长,选矿成本较高和浮选剂污染等问题;此外制备镁盐消耗酸,容易产生酸性废水,形成二次污染。

[0004] 专利申请号为 201010563752. 0 的中国专利文献提到:将低品位菱镁矿煅烧得到的 MgO 磨制成粉末后经浆化、碱溶、碳化、酸溶及多次过滤、多次烘干、多次煅烧等操作,获得 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 $NaCl$ 等产品。该发明可逐一提取菱镁矿中有效组份,提高资源利用率;但该发明流程较复杂,使用强酸强碱对设备要求较高,操作较苛刻,难于进行大规模生产。

[0005] 专利申请号为 200710000049. 7 的中国专利文献提到一种利用低品位菱镁矿制备纳米氢氧化镁的方法,将高温煅烧后的氧化镁与强酸(硫酸或硝酸)反应制成可溶性镁盐溶液,通过添加强碱(氢氧化钠或氨水),控制工艺条件,经陈化、过滤、洗涤、干燥、打散等步骤制得纳米级氢氧化镁,副产钠盐或铵盐。该发明仅仅得到镁产品,副产钠盐或铵盐难以循环使用,酸碱的使用容易导致二次污染,此外,由于其它组份未得到利用,导致资源利用率不高。

[0006] 专利申请号为 200810010163. 2 中国专利文献提到:将菱镁矿煅烧得到的轻烧镁进行硫酸铵与浓硫酸的酸解并除杂,得到硫酸镁,再经中和及氧化除杂后分别制备碱式碳酸镁及氢氧化镁,碱式碳酸镁煅烧成氧化镁。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,克服了上述现有技术之不足,其能有效解决菱镁矿资源利用率不高、工艺过程消耗强酸、其它组份未得到充分利用和环境污染的问题。

[0008] 本发明的技术方案是通过以下措施来实现的:低品位菱镁矿生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,按如下步骤进行:第一步,在煅烧炉内将低品位菱镁矿石在煅烧温度下煅烧,得到菱镁矿轻烧矿石和二氧化碳,将二氧化碳回收,将该煅烧后的菱镁矿轻烧矿石进行破碎并磨细成轻烧粉粉末;

第二步,将轻烧粉粉末水化成轻烧粉浆料,与溶解后的铵盐溶液在搪瓷釜内反应并搅拌,生成可溶性含钙镁盐溶液、氨气和浸出渣,氨气经氨精馏塔及氨冷凝器后得到氨水,可溶性含钙镁盐溶液与浸出渣固液分离后,加水洗涤浸出渣,洗涤水循环用于轻烧粉化浆;

第三步,将第二步所得可溶性含钙镁盐溶液和氨水与第一步所得二氧化碳反应,经过滤和固液分离后得到碳酸钙、纯净镁盐溶液和铵盐溶液,将纯净镁盐溶液与第二步所得的氨水在不锈钢反应釜内反应并搅拌,生成氢氧化镁及含游离氨的铵盐溶液;

第四步,将氢氧化镁经过过滤洗涤组合操作后得到含水氢氧化镁,进行干燥后得到高纯氢氧化镁,洗涤水经回收游离氨后用于第二步中的铵盐溶解及轻烧粉化浆;

第五步,将第四步所得含水氢氧化镁煅烧得到高纯氧化镁。

[0009] 下面是对上述发明技术方案的进一步优化或/和改进:

上述第一步中的低品位菱镁矿中 $MgCO_3$ 含量可为 75% 至 90%,煅烧温度为 $900^{\circ}C$ 至 $1100^{\circ}C$,轻烧粉磨细的粒度为 -200 目至 +300 目。

[0010] 上述第二步中的轻烧粉浆料浓度可为 30% 至 40%,氯化铵浓度为 20% 至 30%,在搪瓷釜内的反应温度为 $100^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$,搅拌转速为 80rpm 至 100rpm,反应时间为 2h 至 4h。

[0011] 上述第三步中,游离氨为过量的氨并循环使用,在不锈钢反应釜内的温度为 $70^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$,搅拌转速 80 rpm 至 100rpm,反应及陈化时间为 1.5h,氨水用量相对氯化镁过量 30% 至 50%。

[0012] 上述第四步中,干燥温度可为 $130^{\circ}C$ 至 $170^{\circ}C$,第五步中的煅烧温度为 $500^{\circ}C$ 至 $700^{\circ}C$,铵盐为氯化铵或硫酸铵。

[0013] 上述第四步中的过滤洗涤组合操作可包括原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,原位洗涤一次。

[0014] 上述将第三步中所得含游离氨的铵盐溶液可分别经过提取、增浓及冷凝回收等操作得到氨水,该氨水在第三步进行重复使用;所得的铵盐溶液在第二步进行重复使用。

[0015] 上述浸出渣为含铁铝硅钙的浸出渣,浸出渣可用于生产氯氧镁水泥的添加料。

[0016] 本发明利用氨-铵盐循环再生实现低品位菱镁矿浸出、提纯、分离耦合并生产高纯氢氧化镁和氧化镁的方法,充分发挥了传统卤水-氨法制备高纯产品的优势,本发明方法是一个绿色、循环的清洁生产工艺方法,全程没有废弃物排放,综合利用资源,提高了菱镁矿资源利用率,工艺过程中不消耗强酸,其它组份得到充分利用,并且减少对环境的污染,为低品位菱镁矿资源的合理开发利用提供了新途径。

附图说明

[0017] 附图 1 为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0018] 本发明不受下述实施例的限制,可根据发明的技术方案与实际情况来确定具体的实施方式。

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

实施例 1,该低品位菱镁矿制备高纯氢氧化镁和氧化镁的方法按下述步骤进行:

取 1000g 菱镁矿,在煅烧炉中 950℃ 下煅烧 3h (烧失率为 47.5%),回收煅烧分解出的二氧化碳;将煅烧后的菱镁矿轻烧矿石破碎,磨细成 200 目至 300 目的轻烧粉粉末;向轻烧粉粉末中加入水 980ml 并搅拌均匀,配制成浓度为 35% 的轻烧粉浆料,取质量为 1150g 的氯化铵,加入水 2500ml 并搅拌溶解,配制成 25% 的氯化铵溶液;轻烧粉浆料与氯化铵溶液在带有搅拌和加热的搪瓷釜内进行反应,反应温度为 105℃,反应时间为 3h,反应过程中生成的氨气、氯化镁和氯化钙,氨气回收并冷凝成氨水;回收的二氧化碳、氨水和氯化钙在不锈钢反应釜内反应生成碳酸钙,脱除碳酸钙后,得到氯化镁溶液,在带有搅拌和加热的不锈钢反应釜内,用氨水与氯化镁溶液生成氢氧化镁,反应温度为 80℃,反应及陈化时间为 1.5h,氨水用量过量 30%,生成的氢氧化镁采用 80℃ 热水洗涤,具体为原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,再原位洗涤一次,得到的含水氢氧化镁在 130℃ 下干燥 3h,然后在 600℃ 下煅烧 2h,得到高纯氧化镁,所得高纯氢氧化镁质量为 410g,纯度为 99.38%,所得高纯氧化镁质量为 280g,纯度为 99.17%。氯化铵为工业级,含量 >99%。

[0020] 实施例 2,该低品位菱镁矿制备高纯氢氧化镁和氧化镁的方法按下述步骤进行:

取 1000g 菱镁矿,在煅烧炉中 1000℃ 下煅烧 3h (烧失率为 49.8%),回收煅烧分解出的二氧化碳,将煅烧后的菱镁矿轻烧矿石破碎,磨细成 -200 目的轻烧粉粉末,向轻烧粉粉末中加入水 1000ml 并搅拌,配制成浓度为 35% 的轻烧粉浆料;取质量为 1200g 的氯化铵;加入水 3800ml,搅拌溶解,配制成 20% 的氯化铵溶液;轻烧粉浆料与氯化铵溶液在带有搅拌和加热的搪瓷釜内进行反应,反应温度为 110℃,反应时间为 3h,反应过程中生成氨气、氯化镁和氯化钙,氨气回收并冷凝成氨水;回收的二氧化碳、氨水和氯化钙在不锈钢反应釜内反应生成碳酸钙,脱除碳酸钙后,得到氯化镁溶液,在带有搅拌和加热的不锈钢反应釜内,用氨水与氯化镁溶液生成氢氧化镁,反应温度为 85℃,反应及陈化时间为 1.5h,氨水用量过量 40%,生成的氢氧化镁采用 85℃ 热水洗涤,具体为原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,再原位洗涤一次,得到的含水氢氧化镁在 140℃ 下干燥 2h,然后在 650℃ 下煅烧 2h 得到高纯氧化镁,高纯氢氧化镁质量为 418g,纯度为 99.53%,煅烧得到高纯氧化镁 286g,纯度为 99.25%。氯化铵为工业级,含量 >99%。

[0021] 实施例 3,该低品位菱镁矿制备高纯氢氧化镁和氧化镁的方法按下述步骤进行:

取 1000g 菱镁矿,在煅烧炉中 900℃ 至 1100℃ 下煅烧 3h (烧失率为 49.8%),回收煅烧分解出的二氧化碳,将煅烧后的菱镁矿轻烧矿石破碎,磨细成 -200 目至 +300 目的轻烧粉粉末;向轻烧粉粉末中加入水 1000ml 并搅拌,配制成浓度为 30% 至 40% 的轻烧粉浆料;取质量为 1200g 的氯化铵,加入水 3800ml,搅拌溶解,配制成 20% 至 30% 的氯化铵溶液;轻烧粉浆料与氯化铵溶液在带有搅拌和加热的搪瓷釜内进行,反应温度为 100℃ 至 120℃,反应时间为 2h 至 4h,反应过程中生成的氨气、氯化镁和氯化钙,氨气回收并冷凝成氨水;回收的二氧

化碳、氨水和氯化钙在不锈钢反应釜内生成碳酸钙,脱除碳酸钙后,得到氯化镁溶液,在带有搅拌和加热的不锈钢反应釜内,用氨水与氯化镁溶液生成氢氧化镁,反应温度为 70℃至 90℃,反应及陈化时间为 1.5h,氨水用量过量 30%至 50%,生成的氢氧化镁采用 70℃至 90℃热水洗涤,具体为原位逆流洗涤三次,浆化洗涤一次,再原位洗涤一次,得到的含水氢氧化镁在 120℃至 150℃下干燥 2h,然后在 500℃至 700℃下煅烧 2h 得到高纯氧化镁,所得高纯氢氧化镁纯度为 99.38%至 99.53%,所得高纯氧化镁纯度为 99.17%至 99.25%。氯化铵为工业级,含量 >99%。

[0022] 在本发明中:%即百分比,表示的均为质量百分比,菱镁矿的成分及含量如表 1 所示。

[0023] 本发明具有较大的适应性,实施例中技术特征可根据实际情况进行必要的调整,以达到最佳的效果。

[0024] 表 1 菱镁矿的成分及含量

成分	MgCO ₃	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量/%	75至90	13至18	1.5至2.8	3.5至6.0	0.8至1.2

在实施例 1、实施例 2 和实施例 3 涉及的主要化学反应方程式如下所示:

$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$, 该反应过程需要加热。

[0025] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$, 该反应过程需要加热。

[0026] $4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 该反应过程需要加热。

[0027] $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgCl}_2 / \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaCl}_2 / \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{MgCl}_2 / \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{MgCl}_2 / \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

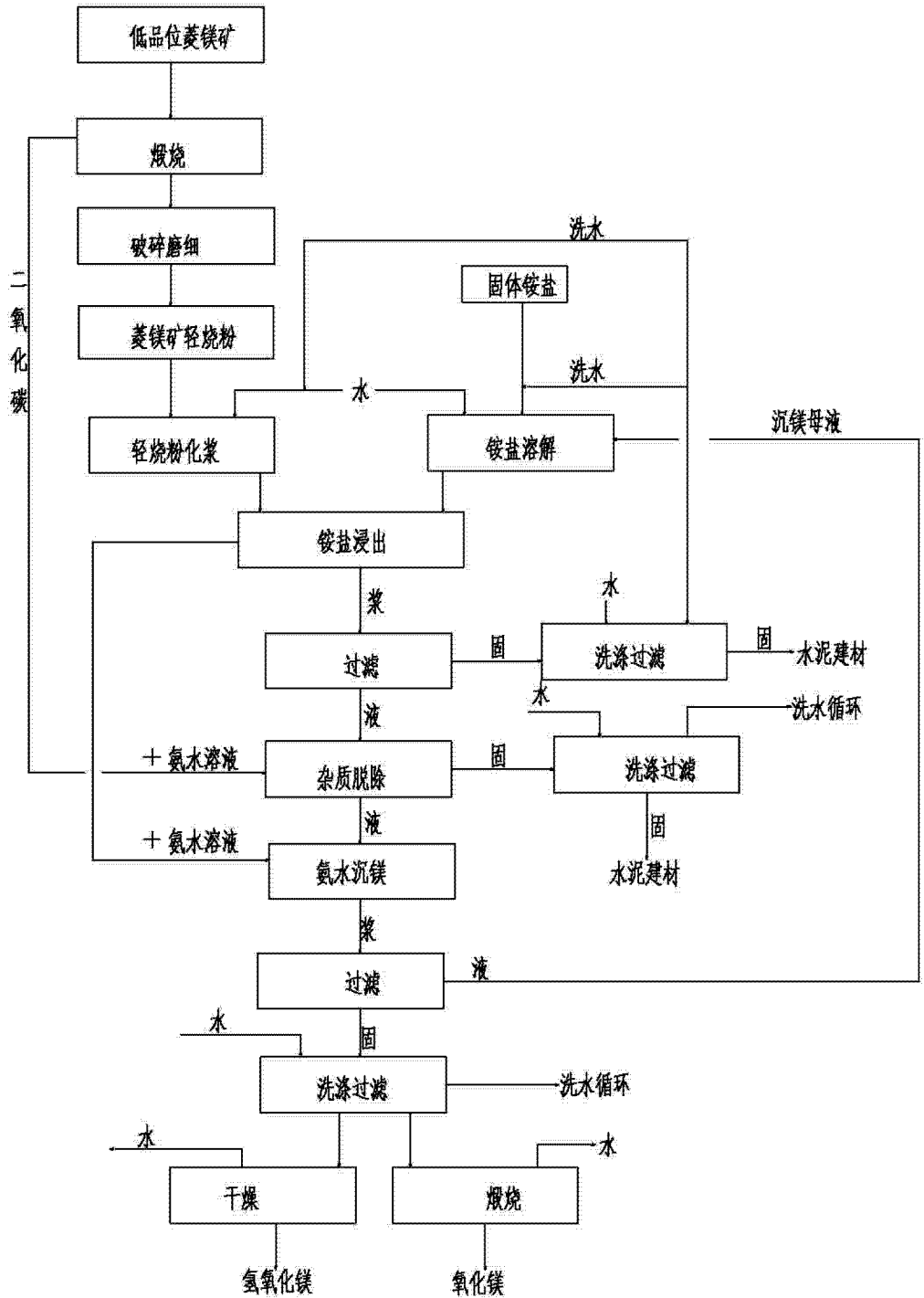


图 1