

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸取轻烧粉的控制过程

杨翠杰, 赵 华, 徐 恺, 刘润静, 胡永琪
(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050000)

摘要: 本论文研究了在密闭、蒸氨环境及不同 Mg^{2+} 浓度条件下对硫酸铵浸取轻烧粉的过程。结果表明: 硫酸铵浸取轻烧粉过程的控制步骤为氨的解吸, 强化该过程的措施为提高氨的解吸速率; Mg^{2+} 浓度对浸取平衡有明显影响, 初始 Mg^{2+} 浓度越高, 轻烧粉浸取率越低。

关键词: 轻烧粉; 硫酸铵; 浸出率

doi: 10. 3969/j. issn. 1000-6532. 2016. 05. 016

中图分类号: TD989; TQ132. 2 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)05-0066-04

菱镁矿作为一种碳酸镁矿物, 是镁的主要来源, 广泛应用于冶金、化工、建材等行业^[1-2]。我国菱镁矿储量丰富, 资源产量和出口量均居世界首位, 具有世界各国难以比拟的资源优势。但是, 由于菱镁矿资源的持续开发和高附加值镁质材料产品对材料要求的不断提高, 能直接满足生产要求的菱镁矿资源越来越少。同时, 由于菱镁矿资源粗放开采及经营, 致使产生大量的低品位菱镁矿(氧化镁含量 35%~42%)资源被闲置或废弃堆放, 不仅造成资源极大浪费, 也导致生态破坏和环境污染^[3]。

目前, 对于低品位菱镁矿的处理方法主要有以下四种: 菱镁矿酸溶法^[4], 即采用工业酸(如盐酸、硫酸)与菱镁矿反应、除杂精制得到镁盐, 再进一步制备其它镁质产品。该方法工艺简单, 但消耗量过大, 成本较高, 工艺中除杂困难, 对生产设备要求较高, 阻碍了该工艺在实践中的使用。菱镁矿焙烧-水解法^[5-6], 即将矿石高温煅烧得到的轻烧粉与一定温度下的水进行反应, 制备镁质产品。该法工艺简单, 通过物理方法如离心沉降等除去硅酸盐杂质, 生产成本较低, 但制得氢氧化镁只能用于对镁质产品要求不高的行业。菱镁矿铵浸法^[7-8], 即将菱镁矿煅烧、粉碎后与铵盐(硫酸铵、氯化铵或硝酸铵)溶液反应, 得到镁盐溶液, 然后进一步精制、制备镁产品。但该方法存在反应时间长, 工艺较为复杂, 能

耗较高, 产物及副产氨水收率低等问题。碳化法^[9], 即将低品位菱镁矿煅烧产生的二氧化碳碳化轻烧粉水化悬溶液, 镁以碳酸氢镁的方式溶解, 实现镁与其他杂质硅、钙、铁、铝的分离, 重镁水(碳酸氢镁溶液)热解后得到高纯碳酸镁产品或进一步煅烧得到氧化镁产品。但该方法生产氧化镁能耗很高。

硫酸铵浸取轻烧粉的工艺过程为: 硫酸铵与轻烧粉反应得到硫酸镁和氨气, 硫酸镁溶液吸收蒸出的氨气, 得到氢氧化镁沉淀, 从而实现了反应物质的内部循环。整个工艺过程基本零排放, 符合环保要求。本论文针对目前工业硫酸铵浸法存在的反应时间过长, 导致反应能耗高, 开展浸取过程的控制步骤研究, 以期缩短反应时间。为该过程强化、降低能耗及确定最优控制参数提供理论依据。

1 试 验

1.1 试验原料

由低品位菱镁矿经过高温煅烧制备得到高活性轻烧粉, 其化学成分见表1。试验中所采用轻烧粉颗粒大小均匀, 并且所含有的其他成分均不参与反应。

表1 轻烧粉的组成/%

Table 1 Components of light-calcined powder

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	灼失	酸不溶物(SiO ₂ , Al ₂ O ₃)
85.9	2.0	1.4	2.3	6.4

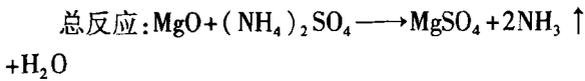
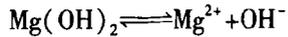
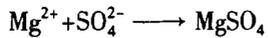
收稿日期: 2015-11-30; 改回日期: 2015-12-08

作者简介: 杨翠杰(1987-)女, 在读硕士研究生。

通讯作者: 刘润静(1963-)男, 教授, Email: liurj2002@163.com。

1.2 基本原理

硫酸铵浸取轻烧粉的反应方程式如下:



该过程涉及到轻烧粉水化生成氢氧化镁、氢氧化镁颗粒溶解、溶解态的氢氧化镁电离成 Mg²⁺ 和 OH⁻ 离子及氨的解吸等气、液、固三相的复杂过程, 并且氨气又极易溶于水。因此, 研究氨和硫酸镁对过程速率和化学平衡的影响, 对轻烧粉的浸取率和过程强化以期缩短反应时间十分必要。

1.3 试验装置及方法

本试验分别在密闭环境、蒸氨环境及加入不同浓度 Mg²⁺ 溶液条件下, 称取一定量的轻烧粉及硫酸铵, 配制成 600 mL 溶液, 加入容积为 1000 mL 的三口圆底烧瓶中, 用 DF-101s 集热式恒温加热磁力搅拌器连续搅拌, 保证液、固相均匀混合。试验中, 定时用取样管吸取一定体积的溶液, 特别是在密闭条件下采用带有针头的注射器取样, 过滤, 滤液为硫酸镁溶液, 并迅速移入盛有 50 mL 蒸馏水的容量瓶中, 采用 EDTA 络合滴定法分析溶液中 Mg²⁺ 浓度^[10], 计算轻烧粉中镁的转化率。

2 结果与讨论

2.1 密闭环境下试验结果

在密闭环境下, 轻烧粉的浸取率随时间变化关系见图 1。

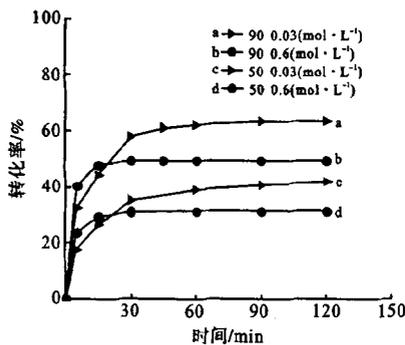


图 1 轻烧粉浸取率随时间变化

Fig. 1 The leaching rate light-calcined powder changing with time

结果表明, 在相同硫酸铵浓度下, 升高温度, 有利于提高轻烧粉的浸出率。当硫酸铵浓度为 0.6 mol/L 时, 反应温度由 50°C 提高到 90°C, 轻烧粉的浸出率由 31.61% 提高到 49.31%; 在硫酸铵浓度为 0.03 mol/L 时, 浸出率由 42.51% 提高到 63.38%。说明升高温度有利于反应向右进行。在相同温度下, 降低硫酸铵浓度, 有利于提高轻烧粉的浸出率。在温度为 50°C, 硫酸铵浓度由 0.6 mol/L 降至 0.03 mol/L 时, 轻烧粉浸出率由 31.61% 提高到 42.51%; 当温度 90°C 时, 浸出率由 49.31% 提高到 63.38%。这是由于相同温度下, 反应物浓度越高, 反应速率越快, 因此轻烧粉初始浸取率越高, 但同时生成的氨量越大, 而氨又易溶于水, 抑制正向反应进行, 从而降低轻烧粉的浸出率。

由图 1 可得出初始浓度与浸取平衡的关系, 结果见表 2。

表 2 初始浓度与浸取平衡关系

Table 2 The relationship between initial concentration and leaching equilibrium

温度/°C	50		90	
初始浓度/mol/L	0.6	0.03	0.6	0.03
浸取平衡时间/min	15	60	15	60

结果表明, 在密闭环境下, 初始浓度越高, 越易达到浸取平衡, 即反应时间越短。结合图 1 可知, 硫酸铵初始浓度越高, 初始浸取率越高, 即初始浸取速率越快。这时, 产物中氨气大量生成并积累, 当溶于水时, 必然引起逆向反应, 导致轻烧粉的浸出速率降低。

2.2 蒸氨条件下试验结果

在蒸氨条件下恒温 50°C、90°C, 浓度由 0.6 mol/L 降至 0.03 mol/L 时, 轻烧粉的浸出率随时间变化关系见图 2。

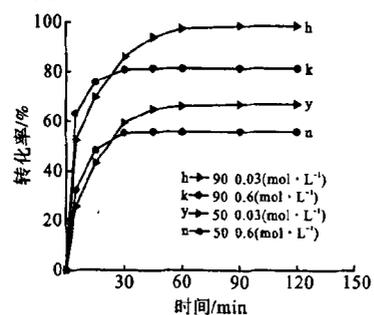


图 2 轻烧粉浸取率随时间变化

Fig 2 The leaching rate of light-calcined powder changing with time

结果表明,在蒸氨条件下,在相同硫酸铵浓度时,如浓度为 0.03 mol/L 时,温度由 50℃ 升高到 90℃,轻烧粉的浸出率由 66.87% 提高到 98.33%。在相同温度条件下,如温度为 90℃ 时,硫酸铵浓度由 0.6 mol/L 降至 0.03 mol/L,浸出率由 81.21% 提高到 98.33%。

由图 2 可得出下表 3 中初始浓度与浸取平衡的关系:

表 3 初始浓度与浸取平衡关系
Table.3 The relationship between initial concentration and leaching equilibrium

温度/℃	50		90	
初始浓度/(mol·L ⁻¹)	0.6	0.03	0.6	0.03
浸取平衡/min	30	60	30	60

结果表明,在蒸氨环境下,初始浓度越高,越易达到浸取平衡。

结合图 1 与图 2 可知,相同温度、浓度条件下,氨的解吸有利于提高轻烧粉的浸出率,如在温度为 90℃,硫酸铵浓度 0.6 mol/L 时,密闭条件下轻烧粉浸出率为 49.31%,蒸氨条件下浸出率为 81.21%。由于在相同温度、浓度时,随着反应的进行,产物氨的浓度也在不断增加,采取边反应边蒸氨的方式后,降低氨的积累,有效的减少了逆向反应的进行,从而提高轻烧粉的浸出率。

结合表 1 与表 2 可知,硫酸铵浸取轻烧粉的平衡时间与硫酸铵的初始浓度有关,初始浓度越高,达到浸取平衡时间越短。

2.3 Mg²⁺ 浓度对试验结果影响

在蒸氨环境下,恒温 90℃,浓度 0.03 mol/L 时,分别加入 0.005 mol/L、0.01 mol/L 的 Mg²⁺ 溶液。Mg²⁺ 浓度对硫酸铵浸取轻烧粉的影响见图 3。

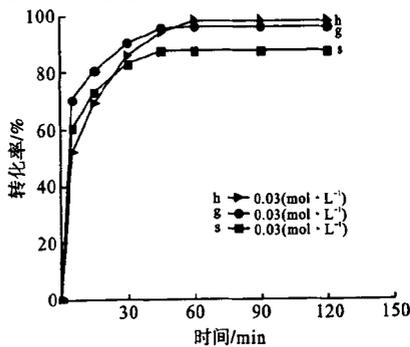


图 3 轻烧粉浸取率随时间变化

Fig.3 The leaching rate of light-calcined powder changing with time

结果表明,相同温度、浓度下,Mg²⁺ 的浓度影响浸取平衡。当温度为 90℃,硫酸镁初始浓度为 0.03 mol/L 时,轻烧粉的浸出率为 98.33%。在此条件下,分别加入 0.005 mol/L、0.01 mol/L 镁离子时,轻烧粉的浸出率分别降低到 96.12%、87.66%。这是由于 Mg²⁺ 的引入抑制氢氧化镁电离 Mg²⁺,从而抑制正向反应进行。

3 结 论

研究了硫酸铵浸取轻烧粉氧化镁的控制过程,通过设计试验,考察了在密闭、蒸氨环境及不同 Mg²⁺ 浓度条件下对浸取过程影响。研究得出:硫酸铵浸取轻烧粉过程主要由氨解吸控制,强化该过程的措施为提高氨的解吸速率;Mg²⁺ 浓度对浸取平衡转化率有明显影响,初始 Mg²⁺ 浓度越高,轻烧粉浸取率越低。

参考文献:

- [1] 胡庆福. [J]. 化工科技市场, 2001, 24(6): 19-22.
- [2] Rappold U, Luft G. New dry process for separating HCl from flue gases by adsorption on MgO [J]. ChemEng and Tech, 1999, 22(10): 843-846.
- [3] 胡庆福, 胡晓湘, 宋丽英. 中国专用氧化镁开发现状及其发展建议, 化工进展, 2005(24): 28-31.
- [4] 印万忠, 南黎, 韩跃新, 等. 纳米氢氧化镁的合成与结晶机理分析 [J]. 金属矿山, 2005, 345(3): 38-41.
- [5] 张晓宇. 菱镁矿直接生产氢氧化镁新工艺 [P]. 中国专利, 99118918.3. 2001-04-18.
- [6] 吴太洲. 一种工业氢氧化镁的生产方法 [P]. 中国专利, 200410021248.2. 2004-4-9.
- [7] 宗俊, 宗巍, 项蓉, 等. 菱苦土-硫酸铵法制备氧化镁工艺探索 [J]. 无机盐工业, 1991(3): 7-10.
- [8] 杨定明, 石荣铭, 王清成, 白进伟. 苦土-硫酸铵循环法制备氢氧化镁的研究 [J]. 矿产综合利用, 2001(01).
- [9] 章柯宁, 张一敏, 王昌安, 周文波. 从低品级菱镁矿中提取高纯氧化镁的研究. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2006, 29(6): 558.
- [10] 王献科, 李玉萍. 掩蔽与解蔽法整合滴定测定钙镁 [J]. 新疆有色金属, 2003, 38(4): 38-40.

(下转 42 页)

3 结 论

(1) 该金矿含 Au 2.85 g/t, 含 Ag 2.75 g/t, 含 As 0.20%。矿石中主要金属矿物为黄铁矿和毒砂。有 68.61% 的金以自然金形式存在, 20.54% 的金存在于黄铁矿、毒砂等硫化物中。银主要存在于氧化物中。

(2) 针对该矿特点, 采用抑砷浮金流程进行脱砷收金。流程选用亚硫酸钠+腐殖酸钠作毒砂抑制剂, 丁黄药+丁铵黑药作捕收剂。

(3) 实验室闭路试验最终获得含 Au 112.30 g/t、含 As 0.27% 的金精矿, 金回收率为 85.20%, 脱砷率达到 97.56%。

参考文献:

[1] 康建雄, 周跃, 吕中海, 等. 含砷金矿浮选研究现状与展

望[J]. 四川有色金属, 2008(3): 2-5.

[2] 叶国华, 童雄, 张杰. 含砷矿石的出砷研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2006, 43(3): 20-24, 30.

[3] 田树国, 刘亮. 高砷金矿预处理脱砷技术发展现状[J]. 矿业工程, 2008, 6(6): 26-28.

[4] 许金越, 李婷. 江西某含砷难处理金矿石浮选试验[J]. 金属矿山, 2015(7): 73-76.

[5] 于连涛, 孟德铭, 代淑娟, 等. 某含砷金矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2014, 23(5): 130-133.

[6] 马英强, 印万忠, 李强, 等. 含砷硫化矿浮选研究现状[J]. 金属矿山, 2011(4): 94-97.

[7] 童雄, 钱鑫. 高砷金矿浮选除砷研究[J]. 昆明工学院学报, 1994, 19(3): 116-119.

[8] 曾科. 砷矿浮选行为与分离的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010. 25-27.

Research on Flotation of a High Arsenic Gold Ore in Liling Hunan

Jiang Feng, Ye Congxin, Wei Dangsheng

(Hunan Nonferrous Metal Research Institute, Changsha, Hunan, China)

Abstract: A high arsenic gold ore contains gold 2.85 g/t, arsenic 0.2%. The gold mainly exists in the form of native gold, and pyrite and arsenopyrite are the major metal minerals of the ore. Directed at this ore properties, experimental study on inhibiting arsenic flotating gold was carried on. On the condition of sodium sulfite and sodium humic acid as inhibitor of arsenopyrite, butyl xanthate and ammonium butyl aerofloat as collector and the grinding fineness of -74 μm 65%, the closed-circuit test could obtain the gold concentrate containing Au 112.30 g/t and As 0.27% and the gold recovery of 85.20% The arsenic removal rate is up to 97.56%, obtaining a good index.

Keywords: Gold ore; Arsenic-bearing gold ore; Refractory gold ore; Flotation



(上接 68 页)

Study on Controlling Process of (NH₄)₂SO₄ Leaching Light-calcined Powder

Yang Cuijie, Zhao Hua, Xu Kai, Liu Runjing, Hu Yongqi

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China)

Abstract: The leaching rate under the closed condition, steamed ammonia environment and different magnesium ion concentrations was investigated by designed tests in this paper. The results show that the controlling steps of ammonium sulfate leaching process are ammoniadesorption. the measures of sprocess intensification are to increase the rate of ammonia desorption. And the magnesium ion concentration has an effect on the equilibrium conversion rate. The higher the initial magnesium ion concentration is, the lower the rate of light burning powder is.

Keywords: Light burning powder; Ammonium sulfate; Leaching rate