蛇纹石酸浸淋洗液中硫酸镁的溶析结晶优化

彭祥玉', 刘文宝', 刘文刚', 王振², 于茜'

(1. 东北大学 资源与土木工程学院,辽宁 沈阳 110819; 2. 96854 部队工程项目管理 室,辽宁 沈阳 110819)

摘要:为了充分的利用我国含镁非金属矿资源,提高蛇纹石中所含镁资源的综合回收率,本研究提出了一种在常温常压下从蛇纹石矿淋洗液中富集镁元素的新工艺。该工艺采用了溶析结晶法对蛇纹石酸浸淋洗液中的镁进行回收,通过响应曲面法优化实验条件,明确较佳的结晶工艺条件。研究过程中考查了结晶温度、结晶时间以及溶析剂无水乙醇用量对硫酸镁结晶析出的影响及主要因素之间的交互作用,由研究结果可得较佳的优化条件为:结晶时间为 97 min,结晶温度为 18 ℃,无水乙醇用量为 68 mL,该条件下硫酸镁的析出率可达 93.52%,与回归方程模型的预测值相吻合。同时通过响应曲面图和等高线图分析,更加直观反映了各个因素对硫酸镁析出率的影响及交互作用的强弱,结果表明,无水乙醇用量显著影响硫酸镁的析出,结晶温度影响较小,无水乙醇用量与结晶温度及时间的交互作用都比较显著。研究过程中获得的结晶产物为棒条状的六水硫酸镁,符合国内Ⅳ类 MgSO₄ nH₂O 产品的生产要求。

关键词: 溶析结晶; 蛇纹石; 淋洗液; 硫酸镁; 响应曲面法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.007

中图分类号: TD985;TQ132.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0033-08

蛇纹石 (Mg₃Si₂O₅(OH)₄ 或 2SiO₂·3MgO·2H₂O, Serpentine) 是一种含有多种有价金属成分的层状 硅酸盐矿物,化学成分主要由 MgO、SiO₂等组 成^[1]。我国蛇纹石矿资源分布较广,十分丰富,且 质地良好,同时伴生多种有价金属,但我国蛇纹 石的综合利用水平不高,尤其是有价组分的富集 以及全组分的利用效率偏低^[2]。因此,蛇纹石矿合 理、高效的综合回收利用是其资源化利用的关 键,符合国家绿色矿山建设的发展战略,同时也 能够为矿山企业增加新的效益和发展方向。

近年来,蛇纹石中有价组分的开发利用范围 逐年扩大,回收有价成分的工艺流程也在不断优 化,如机械活化(球磨等)、微波、焙烧等预处 理方法,但综合考虑工业经济成本与能耗,浸出 工艺仍是现阶段蛇纹石中有价组分资源化利用的 有效途径^[3]。而在湿法处理过程中,会产生大量含 镁元素的淋洗液,直接返回利用会影响镁的浸出 率,而直接排放或简单处理排放则不仅造成严重 的资源浪费,还对周边环境造成严重的污染,因 此,开展蛇纹石酸浸淋洗液中镁元素的高效回收 和高值化利用具有良好的经济、环境和社会效 益。目前,从淋洗液中回收镁的技术主要有浓缩-结晶,碱化(氨水、氢氧化钠、碳酸钠等)沉淀-煅烧,碳化-热解(煅烧)等工艺,但这些工艺普 遍存在金属回收效率略低或原料价格昂贵等缺 点^[4-5]。其中,结晶技术被认为是具有前景的富集 技术之一,不仅回收效率较高,而且操作简便。 但在实际应用过程中,硫酸镁在常温水溶液中的 溶解度较高,导致结晶率较低,需采用高能耗的 方法(低温、高温或蒸发溶剂等)制备硫酸镁 固体。

鉴于此,本研究提出了一种常温常压下从蛇 纹石矿淋洗液中富集镁元素新工艺,即采用溶析 结晶法从蛇纹石淋洗液中回收有价金属镁,在常

收稿日期: 2020-03-08

基金项目:中央高校基本科研业务费研究生科研创新项目 (N2001018).

作者简介:彭祥玉(1992-),女,博士,研究方向为含镁非金属矿综合回收利用。

通信作者:刘文宝(1988-),男,博士,副教授,从事含镁非金属矿综合回收利用研究。

温常压下实现了蛇纹石的淋洗液中对镁离子和硫酸根离子的充分回收。同时研究过程中采用响应曲面法,运用 Box-Behnken 实验设计系统研究了各个工艺因素对结晶实验影响的主次关系以及各个因素之间的相互作用,进而明确较佳的结晶硫酸镁结晶工艺,为蛇纹石酸浸淋洗液的综合回收利用和高值化利用提供技术支持和借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验过程中所用淋洗液为辽宁省岫岩县废弃 蛇纹石矿的常压浸出过程中产生的淋洗液。采用 荧光分析 (XRF) 对蛇纹石原矿的主要化学成分进行分析,如表1所示。试样中主要元素包括MgO、SiO₂、CaO、Fe₂O₃等元素,其中MgO和SiO₂含量较大,分别为43.72%和54.28%,具有较高的回收价值。前期实验结果表明,在较佳浸出条件下,蛇纹石矿常压硫酸浸出过程中,镁的浸出率在93%以上。收集集中处理的母液和浸渣的淋洗液,取样并采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,PerkinElmer ELAN DRC II)对其中所含的主要离子进行分析,其结果表明该样品中所含的主要离子为镁离子,浓度为9.42g/L,存在少量的钙离子,浓度为0.0325g/L。

表1 蛇纹石样品的荧光分析结果/% Table 1 XRE results of serpentine samples

Table 1 XRF results of serpentine samples								
MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	SO_3
43.72	54.28	0.458	0.124	1.25	0.125	0.0277	0.0125	0.003

1.2 实验方法

取一定量的蛇纹石常压浸出过程中所产生的 淋洗液置于烧杯中,再加入一定体积的溶析剂 (无水乙醇),在恒定温度下充分搅拌,静置一 段时间后过滤,结晶物质烘干称重。采用 ICP-OES 测量淋洗液中镁离子的总浓度,以及结晶后 滤液中镁离子的浓度,计算硫酸镁的析出率。在 40 kV 和 30 mA 下操作的 X 射线衍射仪 (XRD) (B.V. X'Pert3 Powder)测量结晶物样品的相组成 和结构特征,从最初的 5°到 90°,以 4°/ min 的扫 描速度进行实验研究;采用扫描电子显微镜

(SEM)和电子探针能谱(EDS)分析结晶样品 的微观形貌及元素;采用 Design-Expert 8.05 软件 对实验数据进行处理及优化分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 乙醇加入量对硫酸镁析出率的影响

量取 30 mL 的淋洗液,在室温(25 °C)条件下,分别加入不同体积的无水乙醇,搅拌静置 60 min 后,开展不同用量的无水乙醇与硫酸镁的析出 率关系的实验研究,结果见图 1。

由图 1 可知,随着无水乙醇加入量的增大, 硫酸镁的析出率逐渐增大。据报道有机溶剂的加 入可以降低溶液的介电常数,当无水乙醇在溶液 中的浓度增加时,会导致溶液中的水分子所形成 的氢键网状结构变得松散,一些水分子会脱离氢 键网状结构并以大小不等的团簇存在于溶液中, 而乙醇分子的亲水基团则与其周围的自由水分子 通过氢键缔合在一起,并且羟基与水形成的氢键 结合能要强于单纯的羟基官能团^[6]。从而水活度逐 渐降低,并影响硫酸镁在溶液中的溶解度也逐渐 减小,促使其快速结晶析出,可能存在的化学方 程式见式(1)^[7]。



图 1 无水乙醇加入量对硫酸镁析出率的影响 Fig.1 Effect of quantity of adding ethanol on crystallization rate of magnesium sulfate

当原溶液与无水乙醇加入量的体积比为 1:2 时,硫酸镁的析出率可达 91% 以上,若再添加无 水乙醇用量,其析出率趋于平缓。当无水乙醇加

第2期 2023年4月

入量到达一定程度时,溶液中自由水分子减少量 也达到了上限。因此,较佳的无水乙醇加入量为 原溶液体积的2倍。

 $Mg(H_2O)mz + (aq) + ROH \rightarrow Mg(H_2O)(m-1)z^{+}(aq) + ROH \cdots H - O - H$ (1)

2.1.2 结晶温度对硫酸镁盐析出率的影响

量取 30 mL 的淋洗液,加入 60 mL 的无水乙醇,搅拌静置 60 min,开展不同的结晶温度对硫酸镁的析出率影响的实验研究,结果见图 2。





由图 2 可知,当结晶温度小于 25 ℃ 时,硫酸 镁的析出率都在 91% 以上,当温度持续增高时, 溶液中硫酸镁的析出率逐渐减小,说明较高温度 不利于硫酸镁的析出。可能由于硫酸镁在水中的 溶解度随着温度的升高而增加。同时,在一定温 度范围内,混合溶剂中溶剂分子的热运动速率随 温度升高而加快,加剧分子间的碰撞,从而不利 于镁离子与硫酸根离子的缔合作用^[8]。因此,后续 研究中选择较佳硫酸镁的析出温度为 25 ℃,即常 温条件下,这与传统的硫酸镁低温或高温结晶相 比,无需改变温度,操作工艺简单易实现,能耗 较低。

2.1.3 结晶时间对硫酸镁盐析出率的影响

量取 30 mL的淋洗液,在常温 25 °C条件下,加入 60 mL的无水乙醇,开展不同的搅拌静置时间对硫酸镁的析出率影响的实验研究,结果见 图 3。

由图 3 可知,随着结晶实验时间的延长,硫酸镁的析出率逐渐增大。当结晶时间超过 60 min 时,硫酸镁的析出率趋于平稳。同时结晶时间

越长,产生的结晶物的粒径也会越大,综合考虑,选取 60 min 作为本研究较适宜的结晶时间。





2.2 响应曲面法优化过程

2.2.1 分析方案及实验结果

响应曲面法通常是一种结合数学和统计学的 优化方法,其在重要的可控因素确定后使用,依 次对各影响因素及其交互作用进行评估,该方法 可快速准确地确定反应的较优条件^[9]。本研究结合 前期探索实验的结果,选取对硫酸镁析出率的影 响较为显著的三个工艺参数(结晶时间(A),结 晶温度(B)和无水乙醇加入量(C))进行优 化;结合前期单因素实验结果,将结晶时间、结 晶温度和无水乙醇加入量的考查范围分别设定为 20~100 min、15~35 ℃ 和原溶液体积(30 mL) 的 1~3 倍。基于此,将硫酸镁析出率作为评价指 标,建立响应曲面模型,以得到硫酸镁析出率与 各因素之间的定量关系,并进一步对参数进行优 化。通过中心组合设计出三因素三水平的实验方 案及实验结果见表 2。

2.2.2 回归方程方差分析

根据 Box-Behnken 优化方法, 硫酸镁析出率 模型采用响应曲面二阶模型, 通过对实验结果进 行多项拟合分析, 其模型回归方程由式(2)表示: Y = 89.99+2.06X_A-1.35X_B+11.71X_C-2.87X_AX_B+ 1.03X_AX_C+6.65X_BX_C-1.48X²_A-1.42X²_B-16.14X²_C (2)

式中:X_A、X_B、X_C分别表示结晶时间,结晶温度 和无水乙醇加入量的编码值,系数的正负表示各 个因素对响应值的正负方向影响,各回归系数的

显著性

	表 2	表 2 Box-Behnken 设计实验结果						
Table 2	Box-Behr	nken experi	mental des	ign matrix and results				
序号	A/min	B/°C	C/mL	硫酸镁析出率/%				
1	60	25	60	91.83				
2	100	25	30	61.52				
3	60	25	60	90.26				
4	60	15	90	76.98				
5	60	25	60	90.44				
6	20	35	60	86.23				
7	60	25	60	88.23				
8	100	15	60	93.71				
9	60	35	30	54.6				
10	100	25	90	88.74				
11	100	35	60	83.23				
12	60	25	60	89.21				
13	20	25	30	58.08				
14	60	15	30	68.59				
15	60	35	90	89.59				
16	20	15	60	85.21				
17	20	25	90	81.16				

明这几项对响应值的影响是显著的。另外,因子 C(无水乙醇加入量)的 P 值较小,因子 B (温 度)的P值较大,说明因子C对响应值的影响较 大,因子 B 对响应值的影响较小。 表 3 响应曲面方差分析 Table 3 Response surface analysis of variance 方差来源 平方和 自由度

模型	2503.72	9	278.19	76.90	< 0.0001	***
А	34.11	1	34.11	9.43	0.0180	*
В	14.69	1	14.69	4.06	0.0837	—
С	1096.99	1	1096.99	303.25	< 0.0001	***
AB	4.28	1	4.28	1.18	0.3125	—
AC	33.06	1	33.06	9.14	0.0193	*
BC	176.89	1	176.89	48.90	0.0002	*
A2	9.25	1	9.25	2.56	0.1539	—
B2	8.45	1	8.45	2.34	0.1702	—
C2	1096.43	1	1096.43	303.09	< 0.0001	***
残差	25.32	7	3.62	_	—	_
失拟误差	17.96	3	5.99	3.25	0.1424	_
纯误差	7.37	4	1.84	—	—	—
总和	2529.05	16	_	_	_	

均方

F值

P值

绝对值表示各个因素的影响程度。

蛇纹石淋洗液中硫酸镁结晶析出模型预测值 和实际值的对比见图 4, 其中实验值的各个点均分 布于标准线两侧,说明实验得到的实际值和预期 值的契合度高,模型拟合程度较好。模型的方差 分析结果见表 2, 硫酸镁析出 F 值(整个拟合过程 的显著性)为 79.90, P 值(不拒绝原假设的程 度)小于 0.0001, 说明发生偏差的概率只有 0.01%, 此模型可信度较高。表3可以看出,一次项A、 C、AC、BC和二次项 C^2 的 P 值均小于 0.05, 说



硫酸镁析出模型预期值和实际值的对比 图 4 Fig.4 Comparison of Magnesium sulfate precipitates model prediction with experimental data

注: P值小于0.0500表示模型项显著,大于0.1000的值表示模 型项不显著;*代表显著性。

基于前期数据,绘制硫酸镁析出率的响应曲 面和等高线见图 5。由图 5 (a) 可知,当无水乙 醇加入量相同时,硫酸镁的析出率随结晶温度的 降低和结晶时间的增加而增加,但并非持续增 加,当温度接近于15℃时,硫酸镁的析出率趋于 平缓。同时该等高线曲率较小,表明结晶温度与 时间两个因素之间的交互关系不显著。由图 5 (b) 可知,当结晶温度相同时,硫酸镁的析出率随结 晶时间和无水乙醇加入量的增加而增加,但其也 并非持续增加,当无水乙醇加入量接近 90 mL 时,硫酸镁的析出率趋于平缓。另外,无水乙醇 加入量的响应坡度比结晶时间的坡度陡峭,说明 无水乙醇加入量对硫酸镁的析出率影响比结晶时 间大,这与方差分析结果一致。同时,其等高线 图显示为椭圆形状,说明无水乙醇加入量和结晶 时间两个影响因素之间的交互作用显著。由图5(c) 分析结果可知,当结晶时间相同时,硫酸镁的析 出率随结晶温度的降低和无水乙醇加入量的增加 呈现增加的趋势,继续增加无水乙醇的加入量, 硫酸镁的析出率反而下降,表明存在一个无水乙 醇与结晶温度区域可使结晶的协同作用效果达到



图 5 硫酸镁析出率的响应曲面和等高线 Fig.5 Response surface and contour plots for magnesium sulfate crystallization efficiency

较优。同时,其等高线图显示为椭圆形状,表明 无水乙醇加入量和结晶温度两个影响因素之间的 交互作用显著。

2.2.3 优化条件验证

通过 Design-Expert 软件对实验结果优化拟 合,可以得到蛇纹石淋洗液中硫酸镁结晶析出的 较佳工艺条件为结晶时间为 96.7807 min,结晶温 度为 18.2801℃以及无水乙醇用量为 68.2353 mL, 该条件下硫酸镁的析出率为 94%。随后分别进行 三组平行实验,验证响应曲面法预测结果的可靠 性。实验结果测得硫酸镁的析出率分别为 93.41%、 93.02% 和 94.12%,其均值为 93.52%。该实验结 果与预测结果相比,相对误差仅为 0.48%,表明此 模型能够较好地反应各个因素对硫酸镁析出率的 影响,其预测效果较好,通过该模型优化的工艺 参数可以使硫酸镁析出率达到较大值。

2.3 结晶物的表征

将上述硫酸镁析出的较佳条件下提取的结晶物产品进行回收。经低温干燥后取样,对样品分别进行 XRD 和 SEM 分析,结果见图 6、7。由图 6样品的 XRD 分析结果可知,该样品在 14.65°,



图 6 结晶产品的 XRD Fig.6 XRD pattern of crystalline products

17.37°, 18.17°, 20.20°, 22.01°, 24.67°, 30.42°, 30.92°, 35.56°处出现明显的特征衍射峰, 其与数据库中六水硫酸镁衍射峰的标准卡(01-072-1068)对应一致,由此可知,实验过程中所得到的结晶产品的主要物相为六水硫酸镁。SEM的检测结果见图7,低温干燥后的结晶产品,晶型良好,为棒条状,晶体表面略有点粗糙;由元素的面扫描结果,可以看出该结晶产物主要由镁、氧和硫三种元素组成,而碳是导电胶里面所含的碳



图 7 结晶产品的 SEM-EDS 分析 Fig.7 SEM-EDS pattern of crystalline product

元素,为不可避免的测试污染物。同时,采用化 学方法测定样品的纯度,由结果可知其纯度达到 99.0%以上,符合国内工业硫酸镁的行业标准规范 (HG/T 2680-2009)中Ⅳ类 MgSO₄·nH₂O 产品的生 产要求。

3 结 论

(1)采用溶析结晶的方法,在常温常压下处 理蛇纹石酸浸淋洗液中的金属镁,可有效地结晶 硫酸镁,实现资源的低能耗、高值化的回收利 用,此外,该工艺可实现溶析剂—乙醇的循环使 用,大大降低成本。

(2)通过响应曲面法,获得的硫酸镁回收的 较优条件为结晶时间 97 min,结晶温度为 18 °C, 无水乙醇用量为 68 mL,该条件下硫酸镁的析出率 为 93.52%,与预测值基本一致,由此可以说明采 用响应曲面法优化溶析结晶硫酸镁的工艺条件是 合理可行的。

(3)采用该工艺,获得的结晶产物为六水硫酸镁,其晶型较好,主要为棒条状,其纯度可达99.0%,符合国内工业硫酸镁的行业标准规范中IV类 MgSO₄·nH₂O产品的生产要求。

参考文献:

[1] Evans B W, Hattori K, Baronnet A. Serpentinite: what, why, where[J]. Elements, 2013, 9(2):99-106.

[2] 彭祥玉, 刘文刚, 王本英, 等. 蛇纹石综合利用现状与展望 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4):99-103+120.

PENG X Y, LIU W G, WANG B Y, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of serpentine[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4):99-103+120. [3] Fedorockova A, Raschman P, Sucik G, et al. Processing of serpentinite tailings to pure amorphous silica[J]. Ceram-silkaty, 2015, 59(4):275-282.

[4] Fen J, Wei L, Kai X, Congren Y, et al. Recovery of chromium and magnesium from spent magnesia-chrome refractories by acid leaching combined with alkali precipitation and evaporation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227:115705.

[5] 孙成斌,朱萍.蛇纹石尾矿浸出液中金属的萃取分离 [J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(3): 19-22.

SUN C B, ZHU P. Metals separated from serpentine tailings leaching solution using solvent extraction[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2010, 28(3): 19–22.

[6] 吴斌,陈坤峰,王恒飞,等.用激光拉曼光谱研究乙醇对水 分子氢键的影响[J]. 红外与激光工程,2013,42(11):2951-2956.

WU B, CHEN K F, WANG H F, et al. Effect of ethanol molecules on change of water hydrogen bonding with laser Raman spectra[J]. Infrared and Laser Engineering, 2013, 42(11):2951-2956.

[7] Moldoveanu G A, Demopoulos G P. Producing high-grade nickel sulfate with solvent displacement crystallization[J]. JOM, 2002, 54 (1), 49-53.

[8] 张丽清, 袁本福, 周华锋, 等. 乙醇结晶法提取硼铁矿酸浸 液中的硫酸镁[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2013, 44(7):2681-2687.

ZHANG L Q, YUAN B F, ZHOU H F, et al. Extracting magnesium sulfate from acid-leaching solution of ludwigite by ethanol crystallization[J]. Journal of Central South University (Science and Technology, 2013, 44(7):2681-2687.

[9] Mahdi G, Rezvan A, Rohollah R. Optimization of ultrasonic waves application in municipal wastewater sludge treatment using response surface method[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 150:361-370.

Study on Optimization of Extracting Magnesium Sulfate from Acidleaching Eluent of Serpentine by Solventing-out Crystallization

Peng Xiangyu¹, Liu Wenbao¹, Liu Wengang¹, Wang Zhen², Yu Xi¹

(1.School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;2.Engineering Project Management Office of 96854 Unit, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: In order to make full use of China's non-metallic mineral resources containing magnesium, and improve the comprehensive recovery rate of magnesium in serpentine, a new process of enriching

magnesium from serpentine leaching solution at normal temperature and pressure was proposed. In this process, the solution crystallization method was used to recover the magnesium from the acid leaching solution of serpentine. The test conditions were optimized by response surface methodology to determine the optimal crystallization process conditions. In this study, response surface method was employed to optimize test conditions and select the best crystallization process conditions. In addition, the effect and interaction of crystallization time, temperature, and absolute ethanol consumption on magnesium sulfate crystallization efficiency were study. The results showed that the magnesium sulfate crystallization temperature: 18° C and absolute ethanol consumption: 68 mL). Moreover, the absolute ethanol consumption exhibited significant influence on magnesium sulfate crystallization, while temperature had the least effect, and the interaction between absolute ethanol consumption and crystallization temperature or time was significant. The crystalline product was rod-shaped magnesium sulfate hexahydrate, which met the production requirements of domestic class IV MgSO₄·nH₂O products.

Keywords: Solventing-out crystallization; Serpentine; Eluent; Magnesium sulfate; Response surface methodology

(上接第32页)

Experimental Research on Influencing Factors of High-purity Ferro-Phosphorus and Silicon Thermal Method

Lin Baoquan¹, Pang Jianming², Song Yaoxin², Li Shiwen¹, Yue Jintao¹

(1.Central Iron & Steel Research Institute, Beijing, China; 2.Resource Application and Alloy Materials Division, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing, China)

Abstract: In this study, phosphate rock and iron powder were used as raw materials, and industrial silicon is used as a reducing agent. Through orthogonal experiments, the effects of smelting temperature, holding time and silicon ratio on the carbon content, titanium content, phosphorus content and the recovery rate of phosphorus in ferro-phosphorus alloy products are studied. The results show that the carbon content in ferro-phosphorus alloys obtained in the experiment is less than 0.043%, and the titanium content is less than 0.036%. The order of the degree of influence of various factors on the phosphorus content and the recovery rate of phosphorus from large to small is: silicon ratio, smelting temperature, holding time. The best process conditions for preparing ferro-phosphorus alloy by electro-silicothermic process are smelting temperature of 1390 °C, holding time of 60 min, and silicon ratio of 1.2. Under these conditions, the ferro-phosphorus alloy has a carbon content of 0.010%, a titanium content of 0.036%, and a phosphorus content of 27.78%. The recovery rate of phosphorus was 96.49%.

Keywords: Phosphorus ferroalloy; Orthogonal experiments; Electro-silicothermic process; Recovery rate of phosphorus

• 40 •