



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107032384 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710415825.3

(22)申请日 2017.06.05

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 王学文 王明玉 葛奇 黄胜

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C01F 11/28(2006.01)

C01F 5/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法

(57)摘要

一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,是先将钙镁矿物搅拌加入到盐酸溶液中,使其中的钙镁溶解,过滤得含CaCl₂和MgCl₂的卤水,再将Ca(OH)₂搅拌加入到卤水中,调溶液pH使其中的镁沉淀析出,过滤得Mg(OH)₂滤饼和沉镁后液;Mg(OH)₂滤饼用MgCl₂溶液精制后,干燥得氢氧化镁产品;沉镁后液加入浓盐酸或通入HCl气体酸化,迫使氯化镁结晶析出,结晶析出,过滤得氯化钙产品(CaCl₂·6H₂O)及其结晶母液,所得结晶母液返回卤水制备工序继续使用,提高HCl的有效利用率达到极致,及钙镁的分离回收率。本发明具有工艺简单,操作简便,加工成本低,钙镁分离效果好,产品质量高等优点,适于工业化应用。

1. 一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,包括以下步骤:

第一步:卤水制备

含钙镁矿物加入到HCl溶液中,搅拌使其中的钙镁溶解进入溶液,待溶液pH升至2-4,加碱性物质调溶液pH至6-9,然后,加入氧化剂,0~80℃继续搅拌,除去溶液中的铁、锰杂质,过滤得含CaCl₂和MgCl₂的精制卤水;

第二步:沉淀分离镁

往第一步得到的卤水中搅拌加入Ca(OH)₂,调溶液pH至9-13,使其中的镁沉淀析出,过滤得含Mg(OH)₂的滤饼和沉镁后液;

第三步:结晶回收钙

往第二步得到的沉镁后液中加入酸,使溶液酸化至H⁺浓度达2~12mol/L,于30℃以下冷却结晶,过滤得氯化钙晶体及其结晶母液。

2. 根据权利要求1所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第一步中,HCl溶液浓度为2-12mol/L。

3. 根据权利要求2所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第一步中,碱性物质选自CaO、MgO、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第一步中,氧化剂选自双氧水或次氯酸钙;氧化剂按溶液中的Fe(II)和Mn(II)氧化成Fe(III)和Mn(III)所需理论量的1-3倍加入,0~80℃搅拌0.5-2.5h。

5. 根据权利要求1所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第二步中,所得含Mg(OH)₂的滤饼经过精制、干燥后直接作产品出售,或用作镁的冶金化工产品的生产原料。

6. 根据权利要求5所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:所述精制是指将含Mg(OH)₂的滤饼按固液比1:1~10g/ml加入到0.1~5.5mol/L的MgCl₂溶液中,0~100℃搅拌或搅拌球磨1~5h,使其中残留的Ca(OH)₂完全转化成CaCl₂,过滤得精制氢氧化镁和精制后液,精制氢氧化镁干燥后作产品出售,精制后液返回Mg(OH)₂滤饼精制工序继续使用,或与第二步得到的沉镁后液合并用于结晶回收氯化钙。

7. 根据权利要求1所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第三步中,往沉镁后液中加入盐酸或通入HCl气体对溶液进行酸化。

8. 根据权利要求7所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:第三步中,-30~30℃冷却结晶1~15h。

9. 根据权利要求1-8任意一项所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:所述含钙镁矿物是指白云石矿或/和菱镁石矿或它们的高温热分解产物。

10. 根据权利要求9所述的一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,其特征在于:制备得到的Mg(OH)₂产品的纯度达到98.9%以上,Mg(OH)₂产品中CaO的含量≤0.05%;得到的氯化钙晶体纯度达99.5%以上。

一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工及冶金领域,具体涉及一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法。

背景技术

[0002] 钙和镁同属第IIA主族,位置相邻性质相似。自然界中钙和镁经常是互生共存,含钙镁物料中钙与镁的分离方法主要有碳化法和盐酸-石灰法。碳化法是,先将含钙镁物料煅烧得含氧化镁和氧化钙的混合物,再将混合物再加水消化制浆,然后利用钙和镁的碳酸氢盐溶解度的差异,往所得浆料中通入 CO_2 碳化,使其中的钙转化成 CaCO_3 ,镁以 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的形式进入溶液,过滤得碳酸钙滤饼和含 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的滤液,滤液进一步处理得碱式碳酸镁或氧化镁产品。为了提高镁与钙的分离效果,碳化法又分二次碳化法、加压碳化法、旋转填充床碳化法、有机或无机添加剂法。二次碳化法,是往含钙镁物料高温热解得到的氧化物经消化制浆后通入 CO_2 碳化,使其中的钙转化成 CaCO_3 ,过滤得到的含钙 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液再进行二次碳化,进一步除去其中的钙。加压碳化法是通过增大碳化压力,来提高碳化体系中 CO_2 的浓度,进而使更多的镁以 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的形式进入溶液。旋转填充床碳化法,是利用填充床高速旋转产生的离心力,来强化碳化过程。有机或无机添加剂法,是在碳化体系中加入有机或无机添加剂,使镁转化成络合物进入溶液,而钙则以沉淀的形式留在渣中,进而促使镁与钙的分离。然而, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 具有一定的溶解度,采用碳化法,钙镁的分离效果有限,所得产品中 CaO/MgO 的质量比 >0.01 。

[0003] 盐酸-石灰法是,先将含钙镁物料加入盐酸溶解制成卤水,然后往卤水中加入石灰乳调溶液pH值,使其中的镁沉淀析出,过滤得氢氧化镁沉淀物的滤饼和含氯化钙的滤液,所得滤液蒸发结晶氯化钙。盐酸-石灰法钙镁分离效果较碳化法好,但所得氢氧化镁产品中 CaO 含量仍然 $\geq 0.1\%$,且氯化钙的溶液蒸发结晶,能耗高,污染大。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种加工成本低,操作简便,环境友好,所得钙镁产品质量好的含钙镁物料分离回收钙镁的方法。

[0005] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,包括以下步骤:

[0006] 第一步:卤水制备

[0007] 含钙镁矿物加入到 HCl 溶液中,搅拌使其中的钙镁溶解进入溶液,待溶液pH升至2-4,加碱性物质调溶液pH至6-9,然后,加入氧化剂, $0\sim 80^\circ\text{C}$ 继续搅拌,除去溶液中的铁、锰等杂质,过滤得含 CaCl_2 和 MgCl_2 的精制卤水;

[0008] 第二步:沉淀分离镁

[0009] 往第一步得到的卤水中搅拌加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,调溶液pH至9-13,使其中的镁沉淀析出,过滤得含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的滤饼和沉镁后液;

[0010] 第三步:结晶回收钙

[0011] 往第二步得到的沉镁后液中加入酸,使溶液酸化至 H^+ 浓度达 $2\sim 12\text{mol/L}$,于 30°C

以下冷却结晶,过滤得氯化钙晶体及其结晶母液。

[0012] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第一步中,HCl溶液浓度为2-12mol/L。

[0013] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第一步中,碱性物质选自CaO、MgO、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂中的至少一种。

[0014] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第一步中,氧化剂选自双氧水或次氯酸钙;氧化剂按溶液中的Fe(II)和Mn(II)氧化成Fe(III)和Mn(III)所需理论量的1-3倍加入,0~80℃搅拌0.5-2.5h。

[0015] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第二步中,所得含Mg(OH)₂的滤饼经过精制、干燥后直接作产品出售,或用作镁的其它冶金化工产品的生产原料;所述精制是指将含Mg(OH)₂的滤饼按固液比1:1~10g/ml加入到0.1~5.5mol/L的MgCl₂溶液中,0~100℃搅拌或搅拌球磨1~5h,使其中残留的Ca(OH)₂完全溶解转化成CaCl₂,过滤得精制氢氧化镁和精制后液,精制氢氧化镁干燥后作产品出售,精制后液返回Mg(OH)₂滤饼精制工序继续使用,或与第二步得到的沉镁后液合并用于结晶回收氯化钙。

[0016] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第三步中,往沉镁后液中加入盐酸或通入HCl气体对溶液进行酸化。

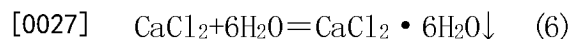
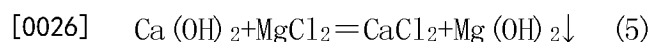
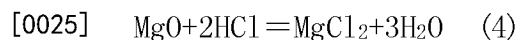
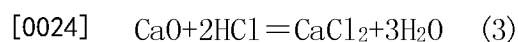
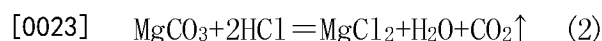
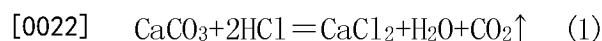
[0017] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,第三步中,-30~30℃冷却结晶1~15h。

[0018] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,氯化钙晶体直接作产品出售或进一步加工后再出售,结晶母液返回第一步卤水制备工序继续使用。

[0019] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,所述含钙镁矿物是指白云石矿(CaMg(CO₃)₂)或/和菱镁石矿(MgCO₃)或它们的高温热分解产物。

[0020] 本发明一种从钙镁矿物中分离回收钙镁的方法,制备得到的Mg(OH)₂产品的纯度达到98.9%以上,Mg(OH)₂产品中CaO的含量≤0.05%;制备得到的氯化钙晶体纯度达99.5%以上。

[0021] 含钙镁物料分离回收钙镁的基本原理可用以下反应式来表示:



[0028] 本发明与已有的技术相比具有以下优点及效果:

[0029] 本发明巧妙地利用Fe(II)和Mn(II)与Fe(III)和Mn(III)溶解pH的差异,及Mg(OH)₂和Ca(OH)₂在特定pH范围内溶解度的差异,先是在卤水中加Ca(OH)₂,和氧化剂,将其中的铁、锰等杂质除去,然后再加石灰使其中的镁以Mg(OH)₂的形式沉淀析出,然后,再用MgCl₂溶液将沉淀物中夹带的Ca(OH)₂除去,使Mg(OH)₂产品中CaO的含量降至≤0.05%,Mg(OH)₂产品的纯度提高到98.9%以上,且利用Cl⁻产生的同离子效应,在沉镁后液中加入浓盐酸或通入HCl气体酸化,迫使其中的CaCl₂结晶析出,制备得到的氯化钙晶体纯度达99.5%以上,从

而省去了回收氯化钙蒸发浓缩的工序,大大降低了工艺过程的能耗,从而显著改善了钙分离回收的环保现状,这也符合国家节能减排技术改造的发展趋势。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0031] 实施例1

[0032] 取4mol/L的盐酸溶液1.5L,室温搅拌,缓慢加入-200目的白云石矿粉,待溶液pH升至2.5后,改加Ca(OH)₂调pH至6.5,并加入适量双氧水继续搅拌0.5h,除去溶液中的铁、锰等杂质,过滤得含CaCl₂和MgCl₂的精制卤水,所得卤水搅拌再加入Ca(OH)₂调pH至10.5,沉淀析出氢氧化镁,过滤得含Mg(OH)₂的滤饼和沉镁后液;所得含Mg(OH)₂的滤饼按固液比1:1.5g/ml加入到0.5mol/L的MgCl₂溶液中,60℃搅拌洗涤1.5h,除去其中夹带的Ca(OH)₂和CaCl₂,过滤洗涤得精制Mg(OH)₂滤饼和精制后液,精制Mg(OH)₂干燥后得纯度达99.1%的氢氧化镁产品,其中CaO含量为0.05%;沉镁后液加浓盐酸酸化至H⁺达6mol/L,-17℃冷冻结晶8h,过滤得纯度达99.5%的CaCl₂·6H₂O晶体及其结晶母液。

[0033] 实施例2

[0034] 将-120目的含白云石的菱镁石矿粉,缓慢加入实施例1得到的结晶母液中,室温搅拌,待溶液pH升至3.5后,改加次氯酸钙调pH至5.5,继续搅拌0.5h,过滤得含CaCl₂和MgCl₂的卤水,所得卤水搅拌再加入CaO粉末调pH至10.5,沉淀析出氢氧化镁,过滤得含Mg(OH)₂的滤饼和沉镁后液;所得含Mg(OH)₂的滤饼搅拌加入到实施例1得到的精制后液中,40℃搅拌洗涤2.5h,过滤洗涤得精制Mg(OH)₂滤饼和精制后液,精制Mg(OH)₂干燥后得纯度达98.9%的氢氧化镁产品,其中CaO含量为0.04%;沉镁后液加浓盐酸酸化至H⁺达6.5mol/L,-5℃冷冻结晶16h,过滤得纯度达99.6%的CaCl₂·6H₂O晶体。

[0035] 实施例3

[0036] 取8mol/L的盐酸溶液5m³,搅拌缓慢加入白云石矿经煅烧得到的CaO和MgO的混合物,待溶液pH升至5.2,停止加料,继续搅拌1h,过滤得pH为7.6的含CaCl₂和MgCl₂的卤水,所得卤水搅拌加入Ca(OH)₂,调溶液pH至11.2,使其中的镁沉淀洗出,过滤得含Mg(OH)₂的滤饼和沉镁后液;所得含Mg(OH)₂的滤饼按固液比1:2.5g/ml加入到1.5mol/L的MgCl₂溶液中,室温搅拌球磨1.5h,过滤洗涤得精制Mg(OH)₂和精制后液,精制后液返回精制工序继续使用,精制Mg(OH)₂干燥后得纯度达99.3%的氢氧化镁产品,其中CaO含量为0.03%;沉镁后液通入HCl气体酸化至H⁺浓度达8.2mol/L,3℃冷却结晶10h,过滤得纯度达99.8%的CaCl₂·6H₂O晶体及其结晶母液,结晶母液返回卤水制备工序继续使用。