

红土镍矿酸浸沉镍后液中镁资源化的研究进展

付海阔,王亚秦,莫裕杏,赵 易,周彩凤
(广西银亿科技矿冶有限公司,广西 玉林 537624)

摘要:红土镍矿的加压酸浸、常压酸浸、堆浸工艺分别适用于褐铁矿型、过渡层和腐泥土型红土镍矿,两种或两种以上的湿法联合处理工艺对矿石适用范围更广。在红土镍矿酸浸过程中,Mg和Ni、Co等同时被不同程度的浸出进入溶液,浸出液沉淀富集Ni、Co后产生大量的含镁废水。若不对其进行有价回收,不仅造成了资源的浪费,还会污染环境。本文综述了红土镍矿酸浸沉镍后液中Mg资源化工艺的研究进展及工业化情况,其中包括沉镍后液中Mn(II)的净化,并对今后的研究方向进行了展望,以期红土镍矿湿法冶炼废水中Mg的综合回收提供技术参考。

关键词:红土镍矿;酸浸;镁;资源化;研究进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.06.002

中图分类号:TD982 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)06-0004-05

红土镍矿处理工艺主要分为火法、湿法及火湿联合法^[1-3]。两种或两种以上的湿法联合处理工艺对矿石适用范围较广,目前已成为理论研究和工业应用的热点^[4-5]。

红土镍矿酸浸过程中,Mg、Ni、Co等同时被不同程度的浸出进入溶液,根据红土镍矿不同种类,浸出液中Mg摩尔量约为Ni的4~12倍,浸出液沉淀富集Ni、Co后产生大量的含镁废水^[6-7]。含镁废水中Mg总量较大,无法直接或稀释后排放,若不对其进行有价回收,不仅浪费资源,还污染环境。

本文综述了红土镍矿酸浸沉镍后液中Mg资源化工艺的研究进展及工业化情况,其中包括沉镍后液中Mn(II)的净化,并对今后的研究发展方向进行了展望,以期红土镍矿湿法冶炼废水中Mg的综合回收提供技术参考。

1 酸浸沉镍后液中Mn(II)的净化

红土镍矿酸浸沉镍液在沉镍过程中因终点pH约为8.5~8.8,沉镍后液中约含有0.2 g/L的Mn(II),在回收硫酸镁之前,必须脱除以制得合格的镁产品。马力言等^[8]采用中和水解法和碳酸钠沉淀法净化硫酸镁溶液,在较佳条件下,硫酸镁溶液净化得比较完全。然而,中和水解法和碳酸钠沉淀法因溶液中的Mg和Ca会与Mn(OH)₂或MnCO₃形成共沉淀,Mn不能有效地回收,Zhang W S^[9]采用SO₂/空气(O₂)的混合气体为氧化剂,研究了pH、SO₂/空气(O₂)比例对氧化沉淀效果的影响。安峰等^[10]采用次氯酸钠为氧化剂进行除Mn(II),此方法将引入Cl⁻,不适用于硫酸体系。在实际的工业生产中常采用双氧水作为氧化剂,氧化后生成水和O₂,不会对后续工序造成影响,且操作简单,成本低^[11]。

收稿日期:2013-01-25;改回日期:2013-03-29

基金项目:基金项目:2010年新认定企业技术中心补助资金项目(桂工信科技[2011]851号);2012年自治区级研发中心创新能力建设补助资金项目(桂工信科技[2012]796号)

作者简介:付海阔(1984-),硕士,研究方向为湿法冶金。

2 红土镍矿酸浸沉镍后液中 Mg 的回收

红土镍矿酸浸沉镍后液中 Mg 的回收研究多是借鉴现有含镁溶液的成熟工艺,根据工艺特点、试剂材料可以分为碳化-热解(煅烧)工艺、氨水/液碱碱化沉淀(煅烧)工艺、石灰乳沉镁工艺、蒸发浓缩-结晶工艺、纳滤膜处理工艺、氯化/硝酸钙沉淀-碱化循环工艺、浆化轻烧镁粉硫酸酸溶工艺等。

2.1 碳化-热解(煅烧)工艺

红土镍矿酸浸沉镍后液的碳化-热解沉淀(煅烧)工艺类似于氯化镁(卤水、提溴海水)溶液生产轻质碳酸镁或轻质氧化镁的工艺,主要是向溶液中加入碳酸盐或碳酸氢盐碳化,并在适当的温度下进行水解生成碱式碳酸镁,进一步煅烧得到氧化镁。朱云等^[12]以元江镍矿产出的硫酸镁废液为原料、碳酸氢钠为碳化剂进行了制备轻质碳酸镁的试验研究,在较佳反应条件下即 Mg^{2+} 1.25 mol/L、反应温度 75℃、反应时间 180 min, 镁收率达 90.42%, 产品质量达到 HG/T 2959-2000 合格品标准。宋宁等^[13]以红土镍矿硫酸镁废液为原料、碳酸钠或碳酸氢钠为碳化剂在超声波的作用下通过碳化-热解制得碱式碳酸镁前驱体,再以无水乙醇为稳定剂和脱水剂进行洗涤,在微波炉中进行煅烧制备粒度为 20~50 nm 的纳米级氧化镁。马力言^[8]对以红土镍矿硫酸镁废液为原料、碳铵为碳化剂通过碳化-热解-煅烧制备轻质氧化镁,氧化镁水洗除钙得到 MgO 纯度 99.3%、CaO 含量 0.45%、水化率 3.2%、粒度 2.92 μm 棒状的硅钢级氧化镁。

2.2 氨水/液碱碱化沉淀(煅烧)工艺

此工艺是向溶液中加入氨水/液碱碱化,生成氢氧化镁沉淀,进一步煅烧得到氧化镁。罗伟等^[14]利用表面活性模板法,以氨水为沉淀剂、十二烷基磺酸钠为表面活性剂,在较温和的条件下制备出氢氧化镁,产品纯度达到 98.3%, 平均粒径为 27 μm 且力度尺寸均匀,外观整体呈球状形貌,球形内部为玻片形结构。刘金山等^[15]用氨水为沉淀剂,对浓缩后的硫酸镁废液进行沉淀,过滤后滤饼洗涤得到氢氧化镁产品,滤液用氢氧化钙或氧化钙进行苛化生产的氨水回用。氨水做为沉淀剂碱性较弱,优点在于氢氧

化镁粒度可以控制,易于过滤、洗涤,且杂质易于控制;但氨水需要苛化蒸氨回用,沉淀率较低,滤液需进行再次处理^[16]。

2.3 石灰乳沉镁工艺

石灰乳沉镁工艺是采用石灰乳浆体沉淀生成氢氧化镁和硫酸钙的混合沉淀,Karidakis T 等研究表明在 60℃、反应时间 60 min、终点 pH>9.5 时,镁的沉淀率达到 97% 以上,并利用 SEM 研究了不同沉淀条件下的混合物的形貌特征,证实了其作为高分子填充材料的可行性^[17],但其性能不稳定,且适用范围和用量也有限。

刘金山^[18]对沉淀过程进行改进,在石灰乳浆体中加入硫酸钙晶种,并对混合物进行分离,此专利未对混合物分离的核心技术进行公开,据实践经验分析,氢氧化镁粒度较细,分离过程困难。之后该组人员对该工艺在氢氧化镁的用途上进行改进,将氢氧化镁浆体不经过固液分离直接用于电厂脱硫^[19]。刘宝树^[20]采用硅酸钠、羧甲基纤维素、淀粉或明胶中的一种作为抑制剂,使氢氧化镁颗粒增大,并采用醋酸十二烷基铵、十二烷基(苯)磺酸钠作为捕收剂的浮选法将氢氧化镁和硫酸钙进行分离,浮选后氢氧化镁浆体易于固液分离得到固体氢氧化镁产品,分离后的氢氧化镁含量>97%、硫酸钙含量>96%。

汪云华等^[21]将氢氧化镁和硫酸钙的混合浆体不经任何分离,直接移入微压反应釜,并通入二氧化碳进行碳化,过滤得到碳酸氢镁溶液,在加热和搅拌情况下碳酸氢镁热解生成碱式碳酸镁,最后过滤、洗涤、烘干、煅烧获得高活性氧化镁,该工艺借鉴加压碳化处理白云石的方法实现混合浆体中钙镁的分离,对设备、操作要求高,同时由于碳化所得碳酸氢镁浓度较低,热解过程能耗高。

2.4 蒸发浓缩-结晶工艺

刘金山等将红土镍矿酸浸沉镍的硫酸镁溶液直接减压蒸发,冷却结晶,过滤得七水硫酸镁晶体和含有硫酸镁的母液,将母液与氨水混合,生成氢氧化镁沉淀,过滤,得到氢氧化镁沉淀和滤液,使用氢氧化钙和/或氧化钙对滤液苛化,得到含有氢氧化镁沉淀和硫酸钙的浆液,并生成氨回用^[22]。此工艺流程复杂,硫酸镁蒸发前液浓度低导致蒸发过程能耗高,氨

水对 Mg 沉淀率低且对设备密封性能要求高,苛化得到氢氧化镁和硫酸钙的浆液需进一步分离。

王多冬等对上述工艺进行改进,将含镁废水调整到中性作为工艺水用返回洗矿或浸出工序,使废水中的镁浓度提高到 50g/L 以上;经过除重金属和除锰之后负压蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离、烘干产出七水硫酸镁;因含镁废水中含有 Na^+ ,结晶母液无法循环再次结晶,故采用碳酸钠沉镁,分离出碱式碳酸镁;沉镁后的母液再经负压蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离、烘干产出十水硫酸钠,或将沉镁后的母液直接返回提镍流程的除铁工序,作为黄钠铁矾法除铁所需的钠源。本工艺简单易行、成本低、无废副产出,在生产出可出售的化工产品的同时还可降低镍回收主流程的生产成本,且避免污染环境^[11]。

为提高镁产品的附加值,青海盐湖工业集团和中国科学院过程工程研究所合作共同开展“硫酸镁热解制氧化镁工艺研究项目”。在不加入任何还原剂,粒径为 109 μm 的硫酸镁在 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下脱水 0.5h,再在坩埚电阻炉中 1100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温热解 1h,可得到质量分数为 99.8% 的立方晶型高纯氧化镁^[23]。采用木炭粉对经七水硫酸镁脱水后的无水硫酸镁进行还原热解,在硫酸镁和炭粉的较佳配比 8:1、煅烧时间 2h、煅烧温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 、样品粒径 109 μm 的条件下,氧化镁纯度达到 99%,粒径分布介于 109~700 μm 之间,单分子表面为多孔蓬松高比表面^[24]。采用 CO 作为还原剂,在粒径 51.8 μm 、CO 气体流量 30mL/min、煅烧温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间 2.0h 的条件下,得到平均粒径为 40nm 的高纯氧化镁,对还原热解的热力学和动力学研究表明,CO 气体还原热解硫酸镁的动力学模型为收缩核动力学模型,热解表观活化能为 234.055kJ/mol,该模型表明热解过程中的控制步骤决定于氧化还原速率^[25]。

2.5 纳滤膜处理工艺

李德敏等公开了一种硫酸镁废水溶液膜处理的方法,即将预处理后的硫酸镁废水溶液送入微滤膜装置脱除微小颗粒杂质,再将脱除微小颗粒杂质的含硫酸镁废水溶液送入纳滤膜装置进行纳滤,得到硫酸镁含量低的渗透液和硫酸镁含量高的浓缩液。浓缩液中硫酸镁浓度高,其他杂质含量少,冷冻结

晶,从中提取七水硫酸镁固体,渗透液中含硫酸镁很少,可作为工艺回水^[26]。该工艺中纳滤膜装置占地面积小,纳滤装置运行仅仅消耗进料泵运行所需的电能,成本较低,高浓度浓缩液回收硫酸镁,低浓度渗透液回用。然而此工艺预处理后废水含镁离子浓度必须小于 6 g/L,因此对于镁浓度较高的红土镍矿酸浸沉镍后液必须用渗透水回用稀释。

2.6 氯化/硝酸钙沉淀-碱化循环工艺

刘宝树等最先以硫酸镁溶液为研究对象,加入等摩尔比的 CaCl_2 溶液进行复分解反应,经固液分离,滤饼洗涤、烘干得到 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产品。滤液继续与一定浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀反应。反应浆液过滤、洗涤、干燥得到氢氧化镁产物,滤液则返回复分解反应循环利用。该工艺产物纯度 $\geq 98.00\%$,镁的回收率 $\geq 96\%$,氯离子循环利用率达 100%^[27]。林昶等对复分解反应条件(反应设备、原料纯度、洗涤方式等)、氯化钙循环方式等进行优化,制备出含量达到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量 $\geq 99\%$ 、CaO 含量 $< 0.2\%$ 的高纯氢氧化镁^[28]。该工艺形成的氢氧化镁能达到工业级要求,但产品粒度太细,固液沉降分离困难,同时也未深入考虑整个工艺中的水平衡问题,大工业生产时需附带相关的蒸发或膜处理系统,以排除硫酸镁溶液中的水分。

张勇等对上述工艺进行改进,采用有机胺(二正丁胺、二正戊胺、正己胺或二正己胺等,以 R_3N 表示,其中 R 为 H 或烃基且不能全部为 H 或烃基中的一种)代替石灰乳作为沉淀剂,得到的氢氧化镁沉淀夹带部分的有机胺,从而具有疏水特性,过滤速度快且易于洗涤;氯化或硝酸胺盐溶液采用生石灰进行碱化并分液,得到的氯化钙或硝酸钙返回复分解反应,得到的有机胺返回沉镁反应^[29]。

2.7 浆化轻烧镁粉硫酸酸溶工艺

根据硫酸镁市场调研报告,90% 硫酸镁是通过轻烧镁粉硫酸法直接法或间接法生产的^[30]。在生产过程中,需先将轻烧镁粉浆化后再与硫酸反应以满足后续工序水分的需要,可考虑将轻烧镁粉浆化用水改为红土镍矿酸浸沉镍后液,一方面消耗了红土镍矿冶炼废水,另一方面利用了红土镍矿冶炼废水中的 Mg,节省了轻烧镁粉和硫酸的消耗^[16,31]。

无论是生产一水硫酸镁还是七水硫酸镁,浆化所消耗的水量有限,但由于红土镍矿 Mg/Ni 比大约为 4~12 且硫酸镁市场有限,在实际工业推广中无法大规模的采用。若红土镍矿湿法冶炼厂附近含有丰富的轻烧镁粉资源,本工艺无疑比现有用清水浆化轻烧镁粉更具有经济价值。

3 结 论

(1)红土镍矿酸浸沉镍后硫酸镁废水的资源化工艺,大部分只处于实验研究阶段,即使工业化其规模也是有限的。碳化-热解(煅烧)工艺、氨水/液碱碱化沉淀(煅烧)工艺是借鉴于成熟的含氯化镁溶液处理技术,可直接进行工业化,但存在含钠辅料碳化或碱化成本高、含氨辅料受供应限制的缺点。浆化轻烧镁粉硫酸酸溶工艺借鉴于成熟的镁肥生产工艺,使用含镁废水代替清水将降低生产成本,但处理的水量有限,同时应用时还要考虑轻烧镁粉的供应情况。蒸发浓缩-结晶工艺镁系列产品种类多元化,已工业化实施^[11],但存在蒸发成本高,产生的二次废水需进一步回收的缺点。石灰乳沉镁工艺辅料成本低、资源丰富,但石膏和氢氧化镁若不分离其用途有限,通过重力或浮选分离难度大,甚至分离不完全,若借鉴白云石碳化工艺则流程长、能耗高、成本高。纳滤膜处理工艺是目前研究的热点,但其处理前液含镁离子浓度必须小于 6 g/L,因此对镁浓度较高的红土镍矿酸浸沉镍后液必须用渗透水回用稀释,导致处理通量小。氯化/硝酸钙沉淀-碱化循环工艺只消耗低成本的石灰,并产生可以抵价的石膏,但大工业生产时必须通过需附带相关的蒸发或膜处理系统,以排除硫酸镁溶液中的水分,实现水平衡。

(2)红土镍矿酸浸沉镍后硫酸镁废水的资源化工艺研究发展方向主要有以下三方面:借鉴海水提溴、硼酸、磷酸^[32]等行业硫酸镁废水的处理经验,研究其成熟工艺在红土镍矿酸浸沉镍含镁废水资源化上的可行性;通过萃取等工艺将硫酸镁体系转化为氯化镁体系,利用成熟的氯化镁工艺实现镁的资源化,生产出符合市场系列镁产品;借鉴成熟的氯化镁喷雾热解工艺(以色列的死海方镁石公司正采用),研究含硫酸镁废水直接热解的可行性^[33]。

参考文献:

- [1]李长玖,陈玉明,黄旭日,等.镍矿的处理工艺及现状[J].矿产综合利用,2012(6):8-11.
- [2]王多冬,赵中伟,陈爱良,等.过渡层红土镍矿中的镁质矿中和沉矾浸出[J].中国有色金属学报,2011,21(11):2964-2970.
- [3]李建华,程威,肖志海.红土镍矿处理工艺综述[J].湿法冶金,2004,23(4):191-194.
- [4]McDonald R G,Whittington B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review;Part I. Sulphuric acid technologies[J]. Hydrometallurgy,2008,91(1-4):35-55.
- [5]Agatzini-Leonardou S,Zafiratos I G. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching[J]. Hydrometallurgy,2004,74(3-4):267-275.
- [6]Agatzini-Leonardou S,Tsakiridis P E,Oustadakis P, et al. Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores[J]. Minerals Engineering,2009,22(14):1181-1192.
- [7]Oustadakis P,Agatzini-Leonardou S,Tsakiridis P E. Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent[J]. Minerals Engineering,2006,19(11):1204-1211.
- [8]马力言.以硫酸镁废液为原料制备硅钢级氧化镁[D].昆明:昆明理工大学,2011.
- [9]Zhang W S,Cheng C Y,Pranolo Y. Investigation of methods for removal and recovery of Mn in hydrometallurgical processes[J]. Hydrometallurgy,2010,101(1-2):58-63.
- [10]安峰,杨秀英.硫酸镁废液中除锰方法的研究[J].无机盐工业,2006,38(05):41-48.
- [11]广西银亿科技矿冶有限公司.一种红土镍矿湿法冶炼废水的综合处理方法[P].中国:CN102276099 B,2013-01-02.
- [12]朱云,郭淑仙,李智.以硫酸镁废液为原料制取轻质碳酸镁[J].矿产综合利用,2006(5):27-30.
- [13]昆明理工大学.硫酸镁废液除锰制备氧化镁纳米粉体的方法[P].中国:CN101456564 B,2010-10-13.
- [14]罗伟.腐泥土型红土镍矿高效提取及阻燃型氢氧化镁的制备研究[D].长沙:中南大学,2009.
- [15]中国恩菲工程技术有限公司.从硫酸镁溶液中回收镁的改进方法[P].中国:CN101760643 B,2011-10-26.
- [16]胡庆福.镁化合物生产与应用[M].北京:化学工业出

- 版社,2004.
- [17] Karidakis T, Agatzini L S, Neou S P. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1-2):105-114.
- [18] 中国恩菲工程技术有限公司. 从硫酸镁溶液中回收镁的方法[P]. 中国:CN101723431 B,2012-03-14.
- [19] 中国恩菲工程技术有限公司. 从硫酸镁溶液中回收镁的改进工艺[P]. 中国:CN101760640 A,2010-06-30.
- [20] 河北科技大学. 一种硫酸镁综合利用工艺[P]. 中国:CN102390848 A,2012-03-28.
- [21] 汪云华,范兴祥,吴跃东,等. 利用硫酸镁废液制备活性氧化镁工艺研究[J]. 无机盐工业,2012,44(03):41-43.
- [22] 中国恩菲工程技术有限公司. 一种从硫酸镁溶液中回收镁的工艺[P]. 中国:CN101760642 B,2011-10-26.
- [23] 张京京,冯雅丽,李浩然. 硫酸镁直接热解制备氧化镁的研究[J]. 无机盐工业,2010,42(5):11-14.
- [24] 张萍,冯雅丽,李浩然,等. 一氧化碳还原热解硫酸镁制备高纯氧化镁[J]. 中国有色金属学报,2012,22(2):572-578.
- [25] 张萍,冯雅丽,李浩然,等. 硫酸镁还原热解制备高纯氧化镁[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(9):2595-2599.
- [26] 山东滨化集团有限责任公司. 一种脱除含硫酸镁废水溶液中的硫酸镁的方法[P]. 中国:CN101016175 B,2011-10-05.
- [27] 河北科技大学. 一种氢氧化镁的制备方法[P]. 中国:CN101172627 B,2011-02-02.
- [28] 林昶. 含镁废液制备氢氧化镁研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
- [29] 武汉工程大学. 利用硫酸镁原料制备氢氧化镁的方法[P]. 中国:CN102275958 A,2011-12-14.
- [30] 赵勇. 硫酸镁生产现状及市场需求[C]. 2011年全国镁盐行业年会暨环保·阻燃·镁肥研讨会论文集[C]. 2011.
- [31] 唐春森,陈玉国. 一种农用硫酸镁肥及其制备方法[P]. 中国:CN101486596 B,2010-10-20.
- [32] 余静,刘代俊,杜怀明,等. 反胶团萃取磷酸溶液中的镁[J]. 高校化学工程学报,2008,22(03):401-406.
- [33] 陈侠,陈丽芳. 用六水氯化镁工业化生产高纯氧化镁的新工艺[J]. 盐业与化工,2008,37(03):13-16.

Research Progress on Comprehensive Utilization of Magnesium from Leaching Liquor of Nickel Laterite Ore in Hydrometallurgical Process

FU Hai-kuo, WANG Ya-qin, MO Yu-xing, ZHAO Yi, ZHOU Cai-feng

(Guangxi Yinyi Mining & Metallurgy Technology Co., Ltd., Yulin, Guangxi, China)

Abstract: High pressure acid leaching (HPAL), atmospheric leaching (AL) and heap leaching are suitable for the limonite, transition layer and saprolite fractions of nickel laterite ores respectively. Technology associated with two or more hydrometallurgical processes would serve for a wider scope of nickel laterite ores. In hydrometallurgical process, Magnesium, nickel and cobalt are extracted from nickel laterite ores into leaching liquor in varying degrees. Large quantities of waste water, the major ingredient of which is magnesium sulfate, will come into being once the leach liquor is precipitated for recovery of nickel and cobalt. If magnesium was not made full use of, it would give rise to the waste of resource and environmental contamination. Research progress on comprehensive utilization of magnesium from leaching liquor of nickel laterite ores in hydrometallurgical processes was reviewed in this paper, methods for removal and recovery of manganese from leach liquor included. Moreover, the perspective of the research direction was also put forward, which would provide a certain reference to comprehensive utilization of magnesium in future.

Key words: Nickel laterite ores; Acid leaching; Magnesium; Comprehensive utilization; Research progress