

蛇纹石综合利用新工艺

杨保俊，于少明，单承湘

(合肥工业大学化工学院，安徽合肥 230009)

摘 要：采用循环活化酸浸新技术，提出了以蛇纹石为原料制取轻质氧化镁和水玻璃的新方法。研究了主要工序的最佳工艺条件，此条件下，蛇纹石中MgO的平均浸出率及酸浸滤饼中活性二氧化硅的浸出率均在97%以上，酸滤液中Mg²⁺回收率大于96%。制得的轻质氧化镁和水玻璃质量符合国家标准，蛇纹石中氧化镁的回收率大于90%。

关键词：蛇纹石；酸浸；碱浸；轻质氧化镁；水玻璃

蛇纹石是由硅氧四面体和氢镁八面体复合而成的1：1型层状硅酸盐矿物。理论化学式为3MgO·2SiO₂·2H₂O，其主要可利用元素为硅和镁。我国蛇纹石资源储量丰富，仅安徽皖南地区，现已探明储量约10.2亿t，居全国首位。蛇纹石是一种有潜在优势的矿产资源，其综合开发利用价值已为人们所关注。

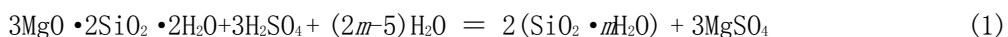
轻质氧化镁是一种用途极广的化工原料，广泛应用于橡胶、塑料、人造纤维、油漆、搪瓷、耐火材料等，东南亚地区仅橡胶工业对氧化镁的需求就很大。水玻璃是一种重要的化工原料，现有的生产方法主要是以石英砂和纯碱为原料，在1400~1500℃的高温下熔融反应制得，过程存在能耗高、设备费用高等缺点。

自20世纪80年代以来，国内外均开展了蛇纹石矿的综合利用研究工作，现已取得一定的进展。但目前所报道的蛇纹石综合利用方法还很不完善，导致这些方法至今未能实现工业化生产。

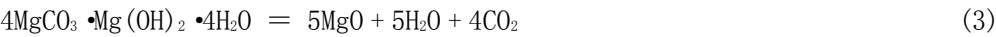
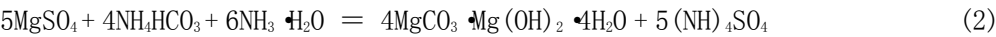
本文在前人工作的基础上，针对蛇纹石综合利用中所存在的镁硅分离不完全、有效成分利用率不高、原材料消耗量较大、经济效益不佳等不足，提出了以蛇纹石为原料，采用条件温和的湿法循环工艺制取轻质氧化镁和水玻璃的新方法。

1 原 理

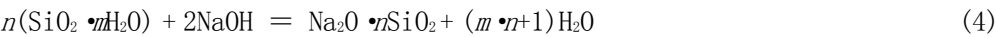
蛇纹石矿粉在适宜条件下与硫酸溶液反应，其层状结构基本被破坏，蛇纹石中镁等可溶性成分进入酸中，硅变成为活性二氧化硅保留于酸浸滤饼中，其对应的主要化学反应为：



酸浸滤液中 MgSO_4 经沉淀、提纯后，按一定配比加入碳铵、氨水，于适宜条件下反应，得碱式碳酸镁沉淀，此沉淀于一定温度下煅烧分解后，得轻质氧化镁。其对应的化学反应为：



酸浸滤饼的主要成分为活性二氧化硅，按一定比例加入氢氧化钠溶液，于确定条件下反应，酸浸滤饼中的活性二氧化硅被浸出，生成硅酸钠溶液(即水玻璃)。其反应为：



2 实验

2.1 实验原料

实验用矿为皖南产蛇纹石。矿石呈墨绿色，表面有油脂光泽和白绿斑纹。X射线衍射表明，矿石中除蛇纹石外，还含有一定量的磁铁矿等。该矿石的主要化学成分(质量分数，%)为： SiO_2 38.61； MgO 36.52； Fe_2O_3 7.81； Al_2O_3 3.97； CaO 0.22； NiO 0.27； Cr_2O_3 0.022；烧失重12.60。

2.2 工艺流程

以蛇纹石为原料，制取轻质氧化镁和水玻璃的工艺流程如图1所示。

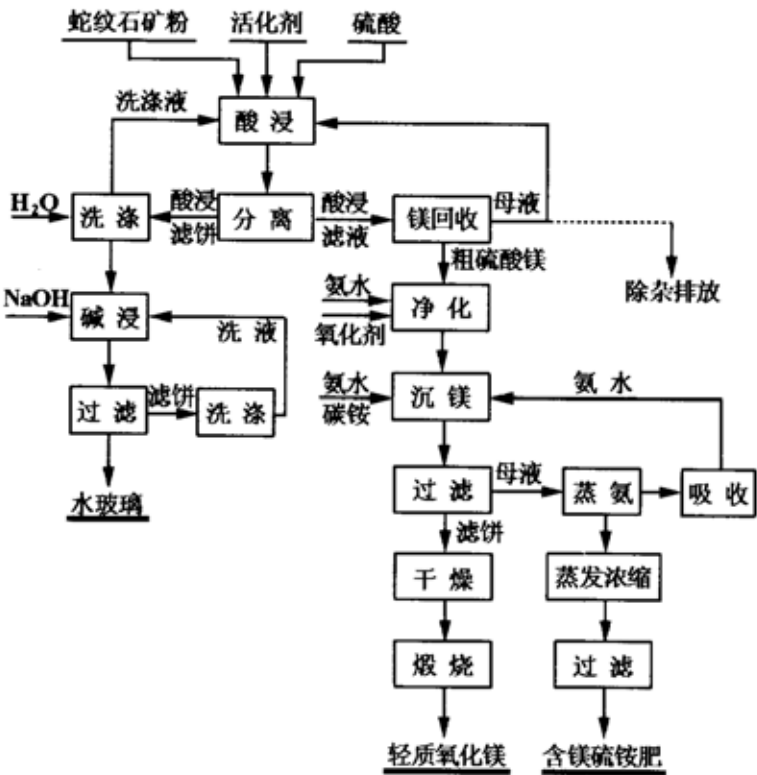


图1 蛇纹石制取轻质氧化镁和水玻璃工艺流程

2.3 分析方法

酸浸滤液中镁含量的分析采用EDTA络合滴定法；硫酸含量的分析采用中和滴定法。碱浸滤液中二氧化硅含量分析及水玻璃质量分析，参见国标GB/T4209-1996。碱式碳酸镁中氧化镁分析参见GB1612-88。轻质氧化镁质量分析参见HG/T2573-94。

3 实验结果与讨论

3.1 蛇纹石酸浸过程

3.1.1 活化酸浸工艺条件

酸浸是蛇纹石综合利用研究中最关键的步骤之一，研究目的是使蛇纹石中镁等可溶性成分的浸出率达到最高。经研究发现复合型活化剂FS-1的加入，可使蛇纹石中镁的浸出速率有明显的提高。单因素条件实验及正交实验研究表明，酸浸优化工艺条件为：矿粒粒径 $<75\mu\text{m}$ ，搅拌速率 $>200\text{r/min}$ ， H_2SO_4 加入量(质量分数)为40%，活化剂FS-1加入量为1.5%，反应温度 $95\sim 100^\circ\text{C}$ ，常压，反应时间2h，液固比4:1。此条件下，氧化镁的浸出率为98.81%。

3.1.2 循环酸浸工艺

首先考察浸出液中初始MgO含量对蛇纹石中MgO浸出率的影响，结果如表1所示。由表1可知，浸出液中初始MgO含量在4%以内对蛇纹石中MgO浸出率的影响较小。实际循环酸浸过程中，循环液中MgO含量为3.9%~4.2%，补加 H_2SO_4 后浸出液中初始MgO含量约为3%，故可认为初始MgO含量对循环酸浸工艺蛇纹石中MgO浸出率的影响可以忽略。

表1 蛇纹石中初始MgO含量对MgO浸出率的影响/%

初始MgO含量	0.67	1.33	2.00	2.67	3.33	4.00
MgO浸出率	98.49	98.35	98.37	96.83	96.68	96.70

酸浸工艺中，为提高镁等可溶性成分的浸出率，采用过量硫酸进行酸浸。酸浸后，所得酸母液及酸浸滤饼洗涤液中尚有较大量游离硫酸，分别为8.5%~10.0%、2.5%~3.2%(表2)。为降低酸耗，同时回收酸滤液和洗涤液中的镁，本研究提出循环酸浸工艺，即将酸浸滤饼洗涤液与回收镁的结晶母液合并为循环液返回酸浸，这样既回收酸、提高镁的利用率，同时使酸浸废液的排放量降至极少。

表2 镁回收前后各液体镁含量及游离酸含量/%

溶液名称	镁含量(以MgO计)	酸含量(以游离H ₂ SO ₄ 计)
酸浸滤液	8.2~8.8	8.5~10.0
洗涤液	2.6~3.1	2.5~3.2
结晶母液	4.0~4.4	17.0~19.5
循环液	3.9~4.2	11.5~13.4

采用循环酸浸工艺，经十几次循环后，蛇纹石中MgO的平均浸出率在97%以上。与不循环相比，循环酸浸工艺可节酸约30%，酸浸系统的总镁回收率约93%(以粗MgSO₄回收计)。

3.2 镁回收及轻质氧化镁的制备

3.2.1 酸浸滤液中硫酸镁的回收

酸浸滤液中MgSO₄含量约为24.5%~26.5%，关于镁的回收，从回收率的角度考虑，常见的有浓缩结晶法和冷却结晶法，这2种方法都是能量消耗型。对这2种方法进行比较的过程中发现，由于采用循环酸浸工艺，且浸出液中初始MgO含量对蛇纹石中MgO浸出率的影响较小，可采用常压室温结晶方法回收酸浸滤液中的硫酸镁，即将酸浸滤液在常压下冷却至室温，酸浸滤液中MgSO₄大部分结晶析出，过滤后得粗硫酸镁，沉淀母液返回酸浸。

3.2.2 粗硫酸镁溶液的净化

将制得的粗硫酸镁配制成1mol/L的溶液，溶液中除主组分MgSO₄外，尚含有少量的Fe³⁺、Fe²⁺、Al³⁺和微量的Cr³⁺、Ni²⁺离子。由表3可知，将Fe²⁺氧化成Fe³⁺后，调节溶液pH=7~8，可将铁、铝、铬除尽，镍只能部分除去。

表3 金属离子沉淀的pH值范围

金属离子	开始沉淀pH值	沉淀完全pH值
Fe ³⁺	1.5	4.1
Fe ²⁺	6.5	9.7
Al ³⁺	3.3	5.2
Cr ³⁺	4.0	6.8
Ni ²⁺	6.7	9.5
Mg ²⁺	9.4	12.4

常用于氧化亚铁的氧化剂有：空气、二氧化锰、双氧水等。本工艺采用双氧水氧化

Fe²⁺成Fe³⁺，采用氨水调节溶液pH值，除去铁、铝、铬杂质，得净化硫酸溶液备用。微量镍的存在不影响轻质氧化镁产品的质量，因为在过量氨水沉淀镁时，镍以络合物的形式与镁分离。

3.2.3 碱式碳酸镁的制取

由可溶性镁盐制备碱式碳酸镁的方法主要有：纯碱法、碳铵法、氨水—碳铵法。本研究以Mg²⁺离子收率为考核指标，分别采用碳铵法、碳铵2氨水法对由蛇纹石净化硫酸镁溶液制取碱式碳酸镁的工艺条件进行了研究，结果表明：1)碳铵法制备碱式碳酸镁时，Mg²⁺离子收率偏低，一般小于80%；相比较而言，氨水—碳铵法制备碱式碳酸镁时，Mg²⁺离子收率较高。2)通过单因素条件实验及正交实验，确定氨水—碳铵法制备碱式碳酸镁的优化工艺条件为：常压，c(MgSO₄)=1mol/L，碳铵用量为理论量[按反应(2)计]，氨水用量为碳铵用量的1.8~2.4倍，反应时间1.5h，反应温度75~80℃。在此条件下重复实验，Mg²⁺离子收率均在96%以上，所得中间产品经X射线衍射及化学计量分析为4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O。

3.2.4 轻质氧化镁和含镁硫铵肥的制备

沉淀得到的碱式碳酸镁用沸去离子水反复洗涤至无SO₄²⁻反应为止，经干燥后，于850℃左右煅烧至无二氧化碳放出(产品用盐酸检验至无气泡冒出)为止。所得轻质氧化镁产品分析如表4所示。

表4 轻质氧化镁质量分析/%

项 目	优等品 (GB1612-88)	实验产品
MgO	95.0	98.0
CaO	1.0	0.35
Fe	0.05	0.01
Mn	0.003	0.001
SO ₄ ²⁻	0.20	0.18
Cl	0.035	0.01
HCl不溶物	0.10	0.008
灼烧失量	3.5	1.52

沉淀镁后滤液的主要成分是硫酸铵、游离氨水及少量硫酸镁。加热蒸氨后，蒸发浓缩可制成含镁硫铵肥。

3.3 水玻璃制取过程

蛇纹石酸浸滤饼经X射线衍射表明，酸浸后蛇纹石的层状结构基本被破坏，其中可溶性成分溶入酸中，而硅变成了活性二氧化硅。

在蛇纹石酸浸滤饼中，加入浓度15%~35%的NaOH溶液及少量水玻璃组成的碱浸液，于80~90℃下搅拌反应30min后过滤，滤液即为水玻璃产品。此条件下，活性二氧化硅的浸出率为97%以上。所得水玻璃产品的质量分析结果如表5所示。

表5 水玻璃质量分析

指标名称	GB/T4209-1996 产品指标	实验产品
$w(\text{Fe})/\%$	≤ 0.05	0.0094
$W(\text{水不溶物})/\%$	≤ 0.40	0.12
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.368~1.394	1.392
$w(\text{NaO})/\%$	≥ 9.5	10.21
$w(\text{SiO}_2)/\%$	≥ 22.1	23.56

根据需要，此水玻璃产品经调模、结晶、过滤、干燥后，可进一步制备新型的无磷洗涤剂助剂——五水偏硅酸钠等产品。

4 结 论

1)采用活化酸浸新方法，有效地提高了蛇纹石中镁的浸出率。在实验所得优化工艺条件下，蛇纹石中MgO平均浸出率在96%以上。

2)采用循环酸浸工艺，将酸浸滤饼洗涤液与沉镁结晶母液合并为循环液返回酸浸，既降低硫酸消耗、提高镁的利用率，使酸浸废液的排放量降至极少；同时采用常压室温结晶方法回收酸浸滤液中的硫酸镁，降低了镁回收工序的能耗。

3)采用氨水—碳铵法，由回收所得粗硫酸制备轻质氧化镁。实验研究表明，在所确定的优化工艺条件下，蛇纹石中氧化镁的总回收率大于90%。

4)蛇纹石酸浸滤饼的主要成分是活性二氧化硅，具有良好的反应活性，易与氢氧化钠溶液反应。在最佳工艺条件下，活性二氧化硅的浸出率在97%以上。

5)本研究以蛇纹石为原料制取轻质氧化镁和水玻璃方法可行，且工艺条件较温和，能耗相对较低，所得产品质量符合要求。生产过程采用闭路循环，废液排放量极少且易处理至达标排放，少量碱浸沉渣可作为建筑材料使用，故可认为生产过程无三废污染。