

硝酸酸解磷尾矿制备氢氧化镁工艺条件研究

张萍花*, 张春丽, 王红艳, 谢永, 李晓玲, 张德谨, 胡雅琳

(宿州学院化学化工学院, 安徽宿州 234000)

摘要:以磷尾矿经硝酸复合溶剂酸解、除铁等纯化过程得到的镁源为原料,采用碱性沉淀剂制备氢氧化镁。探讨了不同沉淀剂、沉淀剂滴加速度、沉淀温度、陈化时间对产品纯度及回收率的影响。实验结果表明,当选择氨水为沉淀剂,滴加氨水使溶液 pH 达到 11.5,滴加速度为 1.5 mL/min,沉淀反应温度为 45℃,陈化时间为 120 min,在此条件下镁回收率为 89.86%,产品 Mg(OH)₂ 纯度为 90.43%。并用 XRD、粒度分析仪和 SEM 分别对产物的成分、粒度分布以及形貌特征进行分析,测试表明,产品粒度均匀,呈片状。

关键词:磷尾矿;酸解;氢氧化镁

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0102-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.024

Study on the process conditions to produce magnesium hydroxide from phosphate tailings by using nitric acid leaching

ZHANG Ping-hua*, ZHANG Chun-li, WANG Hong-yan, XIE Yong, LI Xiao-ling, ZHANG De-jin, HU Ya-ling

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China)

Abstract: Magnesium hydroxide has been prepared by using alkaline precipitating agent and magnesium source that comes from phosphate tailings after purification process of nitric acid composite solvent acid leaching and de-ironing. The effects of different precipitants, adding rate of precipitant, reaction temperature and aging time on the product purity and recovery rate are studied. The experimental results indicate that if ammonia is used as precipitant with conditions including pH 11.5, adding flow rate of ammonia 1.5 mL/min, reaction temperature 45℃ and aging time 120 min, the recovery rate of magnesium is 89.86% and the content of Mg(OH)₂ in the product is 90.43%. The composition, particle size distribution and structure properties of obtained magnesium hydroxide product are characterized by XRD, SEM and TG. The results indicate that the obtained products are magnesium hydroxide with high purity, uniform particle size and schistose structure.

Key words: phosphate tailings; acid leaching; magnesium hydroxide

氢氧化镁被称为绿色安全中和剂、环境友好阻燃剂和第三种碱,具备高活性、强吸附能力、无毒、无害、无腐蚀。作为酸性废水中和剂^[1]、重金属废水沉淀剂^[2]、阻燃剂^[3-6],广泛用于化工行业、建筑行业、食品行业以及医用行业等。

磷矿选矿剩下的尾渣称为磷尾矿,国内学者^[7-8]对其进行物相及化学组成分析表明,磷尾矿属于高镁钙白云石。张萍花等^[9]以磷尾矿为原料,用硝酸复合溶剂浸取得到镁源的最佳工艺条件,利用磷尾矿酸解得到的镁源,采用碱性沉淀剂制备附加值高的氢氧化镁。一方面解决了磷尾矿堆积带来的环境、土地污染问题,另一方面实现了资源的充分利用。笔者根据磷尾矿的化学组成,充分利用其高钙镁含量,制备出附加值较高的产物氢氧化镁。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

酸解部分所用的磷尾矿成分如表 1 所示;磷

尾矿经硝酸复合溶液酸解除杂纯化后得到的镁源和氨水。

表 1 实验原料磷尾矿化学成分

组分	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃
质量分数/%	7.12	34.98	14.01	6.08	0.35	0.63

硝酸、氢氧化钠、盐酸、三乙醇胺、乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、酸性铬蓝 K、萘酚绿 B、氯化钾、孔雀绿指示剂、氯化铵、氨水,均为分析纯。

制备氢氧化镁的原料:磷尾矿经硝酸复合溶液酸解除杂纯化后得到的镁源和氨水。

1.2 实验仪器

电动搅拌器;真空泵;恒温加热套;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES);蠕动泵。

1.3 实验方法

配置一定浓度的碱性沉淀剂,在合适的搅拌速度下以一定的滴加速度向反应器中加入(盛有酸解

后经过净化除铁铝的镁源)沉淀剂,在适当的沉淀温度和反应时间下进行沉淀反应,按照国标 GB/T 1871.5—1995《磷矿石和磷精矿中氧化镁含量的测定》所述的方法测定产物中氧化镁的含量,通过换算求出磷尾矿中镁的回收率和产物氢氧化镁的纯度:

$$Y_{\text{MgO}} = 1 - (B \times X_{\text{MgO}}) / (A \times X_{1\text{MgO}})$$

$$W_{\text{Mg(OH)}_2} = (M_{\text{Mg(OH)}_2} / M_{\text{MgO}}) \times W_{\text{MgO}}$$

其中:A为磷尾矿的质量,g;B为产物氢氧化镁的质量,g; X_{MgO} 为酸解残渣MgO的质量分数,%; $X_{1\text{MgO}}$ 为磷尾矿MgO的质量分数,%; $M_{\text{Mg(OH)}_2}$ 为Mg(OH)₂的相对分子质量; M_{MgO} 为MgO的相对分子质量; W_{MgO} 为实验测定产物中MgO的质量分数。

2 实验结果和分析

2.1 不同沉淀剂对产品纯度及镁回收率的影响

经过酸解除杂纯化得到镁源,在搅拌条件下,分别用蠕动泵调节氨水和氢氧化钠加入速率,使用转子流量计记录氨气的通入流量,加入至溶液pH达10、10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5后抽滤,用乙醇和水清洗滤饼各2次,放于105℃的烘箱中烘干,测得固体中氧化镁质量分数,考察沉淀剂以及加入量及不同pH对产品纯度和镁回收率的影响,结果如图1所示。

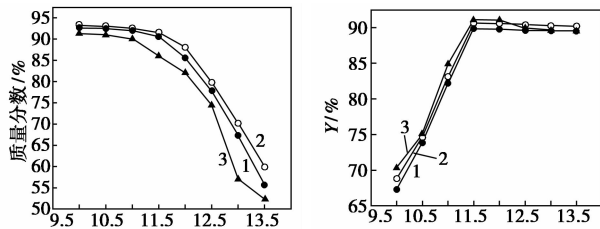


图1 不同沉淀剂和pH对产物的纯度和镁回收率的影响

图1 不同沉淀剂和pH对产物的纯度和镁回收率的影响

由图1可以看出,沉淀剂不同对产品纯度和回收率影响较大,虽氨气在纯度和回收率方面要优于氨水、氢氧化钠,但考虑氨气的不安全性,价格成本高以及输送速率不易控制等因素,故将其舍弃。氢氧化钠在回收率方面优于氨水,但氢氧化钠的碱性较大,且制成的氢氧化镁产品粒径较小,难以过滤,综合以上因素选择氨水为沉淀剂。

根据图1,随溶液pH逐渐增大,产物纯度有所下降,镁回收率增加。最佳的工艺条件为溶液pH为11.5,此时产品纯度为90.48%,镁回收率为89.89%。增加反应物量,溶液中OH⁻浓度升高,反

应向生成产物方向进行,即镁回收率提高。但随着氨水量增加,溶液中NH₄⁺浓度达到饱和,挥发加剧,利用率下降,镁回收率增加缓慢。此外高浓度的硝酸铵溶解氢氧化镁,过量的氨水反而会使镁回收率降低,同时过量的氨水会和溶液中Ca²⁺发生副反应,造成产物纯度下降^[10]。

2.2 氨水滴加速度对产品纯度及镁回收率的影响

向镁源中通入沉淀剂氨水,保持转速为400 r/min,沉淀温度为45℃,陈化时间为120 min,调节通入溶液中氨水的体积流率,考察氨水体积流率对氢氧化镁纯度和镁回收率影响,结果如图2所示。

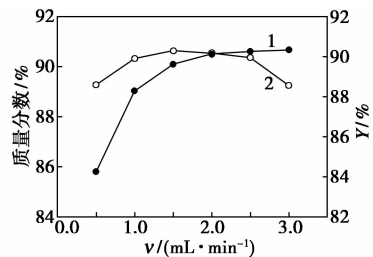


图2 氨水滴加速度对氢氧化镁纯度和镁回收率的影响

图2 氨水滴加速度对氢氧化镁纯度和镁回收率的影响

从图2可以看出,随着氨水滴加速率的增大,氢氧化镁的纯度先增加后降低,镁回收率先缓慢增加后基本保持不变。原因是:随着氨水流率的增大,生成氢氧化镁晶核的速率越快,导致粉体颗粒较小,具有较强的表面极性,很容易吸附其他的离子发生二次团聚,导致其纯度降低。随着反应的不进行,溶液中的NH₄⁺离子增加,形成氨-硝酸铵缓冲体系,pH基本保持在11左右,使镁回收率提高不大。故选氨水的流量为1.5 mL/min。

2.3 沉淀温度对产品纯度及镁回收率的影响

保持转速为400 r/min,氨水的滴加速度为1.5 mL/min,陈化时间为120 min,考察沉淀温度对氢氧化镁纯度和镁回收率的影响,结果如图3所示。

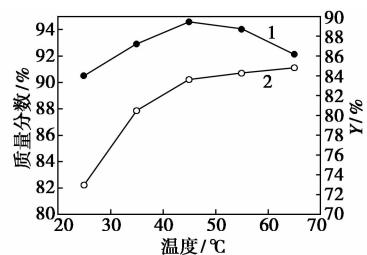


图3 温度对氢氧化镁纯度和镁回收率的影响

反应温度不仅决定反应速率的大小,而且对生成物晶核的形成与生长起着重要作用^[12]。由图3

可以看出,随着反应温度的升高,产品中氢氧化镁纯度升高,氢氧化钙溶解度随着温度的升高而降低,从而使溶液中氢氧根离子浓度降低,此外,氢氧化镁溶解度随着温度升高而增大,两者都使氢氧化镁过饱和度降低,有利于形成较大的晶体且质量较好。另外,提高反应温度能加快反应速率,使晶体夹带的未反应物较少,产品纯度有所提高。适当的升高温度溶液黏度降低,氨水电离程度加大,固定氨气用量时,溶液中的 OH^- 浓度加大, Mg^{2+} 和 OH^- 扩散增强,沉淀率增大,但温度过高会加大沉淀剂氨气的挥发,导致操作环境恶化。综合考虑,反应温度为 45°C 较好。

2.4 陈化时间对产品纯度及回收率的影响

将纯化后镁源通入氨水至溶液 pH 为 11.5,分别陈化 30、60、90、120、150、180 min 后,抽滤,用酒精和蒸馏水洗滤饼各 2 次,再将其放入 105°C 的烘箱中干燥,称产品的质量,计算其纯度和镁回收率,如图 4 所示。

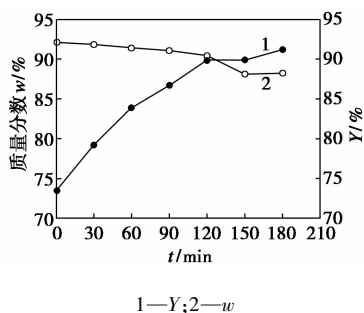


图 4 陈化时间对氢氧化镁纯度和回收率的影响

从图 4 中可以看出,当陈化时间增加时,产品回收率持续增加,而纯度一直呈缓慢下降的趋势。原因是:反应完全后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀与母液混合放置一段时间,使得 Mg^{2+} 与 OH^- 接触充分,沉淀完全。其次,陈化为晶型转变提供了时间,在此段时间内,沉淀结构从亚稳态晶型变为稳态晶型,晶型转变使得 MgOH^- 向 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 转变,增大了产物的回收率^[13-14],同时也使得钙离子向着生成沉淀氢氧化钙的方向进行,因而产品纯度降低。陈化时间为 120 min 时,溶液中 Mg^{2+} 已沉淀很充分,延长陈化时间 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率提高不明显。

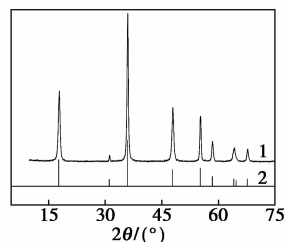
3 氢氧化镁测试分析

3.1 氢氧化镁的 XRD 分析

对实验制备的氢氧化镁产品进行质量分析,按照 GB/T 1871.5—1995 标准中《沉淀分离-EDTA 容量法》分析产品纯度,并与 HG/T 3607—2000 中规定的工业氢氧化镁标准比较。通过计算表明最优条

件下制备的氢氧化镁纯度为 90.43%,符合 HG/T 3607—2000 标准中的 II 型。

利用 XRD 分析测定仪对产品进行分析,得到产品的 X 射线衍射谱图,如图 5 所示。



1—样品的 XRD 图谱;2—PDF 标准卡片

图 5 产品氢氧化镁 X 衍射谱图

从图 5 可以看出,样品的衍射峰与氢氧化镁标准的 PDF 谱图 44-1482 的特征峰基本一致,而且没有其他杂峰出现,表明制取得到的产物是氢氧化镁。

3.2 氢氧化镁的粒度分析

利用粒度分析仪测试产物的粒度,得到氢氧化镁的粒度分布如图 6 所示。

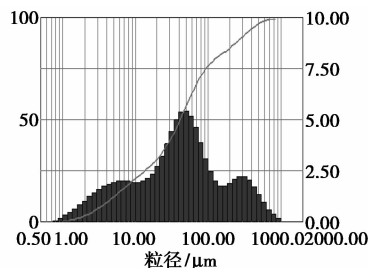


图 6 产品氢氧化镁的激光粒度分布图

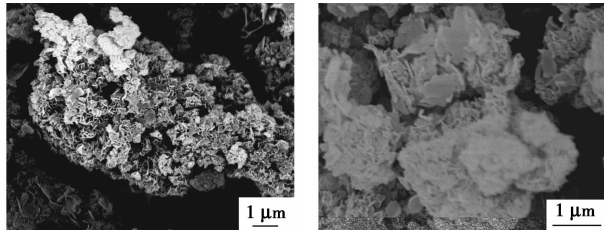
由图 6 可知,制备的氢氧化镁聚合度较高,晶体呈较大的微团,文献[15]中提出,在不超过 105°C 条件下制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体其表面能比较大,晶粒较易聚合,其二次粒径在 $10 \sim 105 \mu\text{m}$,实验中出现的现象与文献所述相符合。如果要增大 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的分散性,一般可向沉淀反应器中加入分散剂,普遍使用的分散剂有聚乙二醇(PEG)、脂肪酸盐、十二烷基苯磺酸钠等^[16]。分散剂的作用原理是:吸附在晶粒表面,阻隔了氢氧化镁粒子之间的接触,形成空间位阻效应,有效地抑制晶粒生长和团聚。

3.3 氢氧化镁的 SEM 分析

Henrist 等^[17]研究了氢氧化镁晶体结构,结果表明,氢氧化镁晶体结构呈 CdI_2 型排列,氢氧根和镁离子层都是连续六角形排列,呈交替形态,六方晶系,结构呈六角形柱状,如六角形柱状的边长较大但高较小,此时氢氧化镁为片状晶体。Philips 等^[18]的研究表明,随着 pH 的变化,氢氧化镁晶型也发生较

大的变化,pH在9.0~11.0的范围内,若pH降低,片状晶体的直径和厚度也跟着降低;当pH等于10.0时,晶体的六方片状形貌转变为近似圆形片状,增加或者降低pH将使得晶型向六角形片状转变。

产品氢氧化镁的扫描电镜(SEM)分析结果如图7所示。



(a) 样品放大10 000倍

(b) 样品放大20 000倍

图7 产品氢氧化镁的SEM图

从图7可以看出,在实验条件下制取得到的氢氧化镁片状晶体的形状并不完整,直径在0.5~0.8 μm之间,片状晶体与片状晶体之间聚集严重,相互聚集成微球状。

3.4 氢氧化镁的热分析

利用热重分析仪对产物氢氧化镁进行热重分析,结果如图8所示。

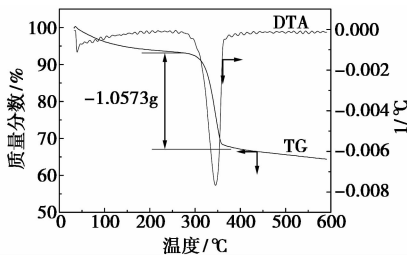
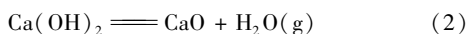
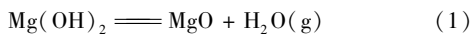


图8 产物氢氧化镁的热分析图

图8中的TG曲线表明,产物在0~600℃有2个阶段的失重:第1阶段在100℃附近,是物质中水分的丢失;第2阶段在300~350℃范围内,此时是产物受热分解而失重。

假设产物为氢氧化镁和氢氧化钙的混合物,样品的质量为3.5000 mg,在300~350℃范围内失重1.0573 g,其方程式为:



根据化学方程式(1)、(2)可知,失重的1.0573 g是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱去结合水的结果,通过计算可得出产物中含有的杂质是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,氢氧化镁的纯度在90%左右。

4 结论

(1) 利用单因素法考察了不同沉淀剂pH、氨水

的滴加速率、沉淀反应温度以及陈化时间四个因素对氨法沉淀制取氢氧化镁过程的影响,得出了最优沉淀条件:选择氨水为实验的沉淀剂,pH=11.5,氨水滴加速度为1.5 mL/min,沉淀反应温度为45℃,陈化时间为120 min,在此条件下产物氢氧化镁纯度为94.03%,镁回收率为89.86%。

(2) 利用XRD分析测试仪对产物进行了表征,证明产物是纯度较高的氢氧化镁;通过对产品进行SEM观察和激光粒度分布测试发现,该流程最优条件下制取的氢氧化镁晶体呈片状,厚度薄,均匀,具有良好的晶型,但存在二次团聚现象。

参考文献

- [1] Gao B Y, Yue Q Y, Wang Y, *et al.* Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride [J]. *J Environ Manage*, 2007, 82(2): 167-72.
- [2] Li Y, Gao B, Wu T, *et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide [J]. *Water Res*, 2009, 43(12): 3067-3075.
- [3] Lv X, Hari B, Li M, *et al.* In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 296(1/2/3): 97-103.
- [4] Zhang F, Zhang H, Su Z. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(18): 7393-7397.
- [5] 吴会军, 向兰, 金永成. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素 [J]. *无机材料报*, 2004, 05: 1181-1185.
- [6] 张现军, 王标兵, 吴湘锋. 氢氧化镁阻燃剂的应用进展 [J]. *中国粉体工业*, 2008, 05: 16-18.
- [7] 高晓明, 胡宏, 解田. 瓮福高镁低品位磷尾矿渣工艺特性的研究 [J]. *贵州化工*, 2010, 06: 4-6.
- [8] 金绍祥, 杨涛, 杨正良. 高镁磷尾矿中钙、镁、磷赋存状态研究 [J]. *中国无机分析化学*, 2012, 01: 37-42+50.
- [9] 张萍花, 刘代俊, 陈建钧. 硝酸复合溶剂酸解磷尾矿工艺条件研究 [J]. *现代化工*, 2016, (3): 104-106+108.
- [10] 李成蓉, 钟本和, 张允湘. 金河磷矿在硫、磷混酸中的溶解动力学 [J]. *化工学报*, 1998, (3): 335-341.
- [11] 蒋丽红, 顾丽莉, 赵声兰. 湿法磷酸生产磷酸二氢钾杂质净化率研究 [J]. *化工矿物与加工*, 2003, (3): 10-12.
- [12] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 314-325.
- [13] 颜文斌, 石爱华, 高峰, 等. 轻烧菱镁矿制备高纯纳米氧化镁 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(1): 110-113.
- [14] Hsu J P, Nacu A. Preparation of submicron-sized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles through precipitation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, 2006, 262: 220-231.
- [15] 吴会军, 向兰, 金永成, 等. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素 [J]. *无机材料学报*, 2004, 19(5): 1181-1185.
- [16] 李秀红. 片状氢氧化镁晶种的制备研究 [J]. *安徽化工*, 2011, 37(6): 31-35.
- [17] Henriet C, Matieu J P, Vogels C, *et al.* Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 249: 321-330.
- [18] Philips V A, Kolbe J L, Opperhauser H. Effect of pH on the growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals in an aqueous environment at 60°C [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1977, 41(2): 228-234. ■