

用泻利盐矿和卤水制备硫酸镁工艺探究

吴 辉^{1,2}, 侯殿保¹, 李海民¹, 孟瑞英¹, 牛韩根^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008 ;2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:以盐田泻利盐矿和卤水为原料,通过兑卤、热溶、结晶法制备硫酸镁。探究了各工艺因素对产物收率及纯度的影响,找到了较佳的工艺条件;在此基础上进行粗镁精制,得到纯度99%以上的硫酸镁。

关键词:兑卤;热溶;结晶;洗涤;硫酸镁

中图分类号:TQ132.2

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2015)03-0058-05

硫酸镁是一种重要的无机化工产品,其在工业、农业、医药等行业有广泛的用途^[1-3]。目前国内生产硫酸镁的厂家众多,但规模较小^[4]。硫酸镁按生产原料来分,有菱镁矿石法、工业副产法^[5-9]及盐湖矿产法^[10-24]。其中利用盐湖资源生产硫酸镁的厂家数量较少、产量也比较低。本文结合我国西部盐湖资源特点和开发利用现状,以及国内硫酸镁生产状况,以盐田泻利盐矿为原料,进行制备硫酸镁工艺探究,取得了较好的工艺参数。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验以我国西部某盐田的泻利盐矿和卤水为制备硫酸镁的原料。通过对固体矿物进行XRD鉴定可知泻利盐矿中含有泻利盐、钾盐镁矾和氯化钠3种矿物,其XRD图谱如图1所示,结合固体矿物的化学成分分析得知主要成分为泻利盐。实验测得泻利盐矿、卤水所含成分及含量如表1所示。

1.2 主要实验仪器及设备

电子天平,AB104-S, METTLER TOLEDO;

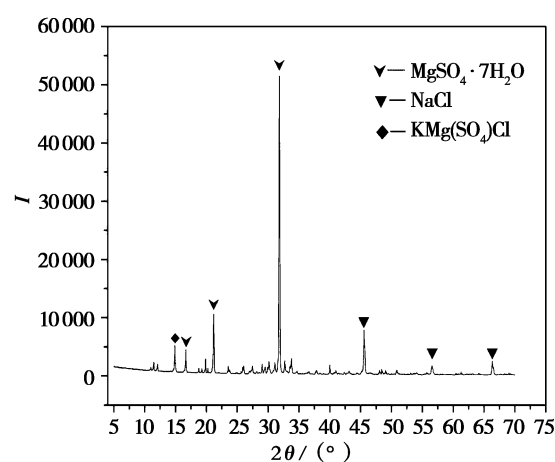


图1 泻利盐矿的XRD谱图

Fig. 1 XRD spectrum of epsomite mineral

水浴锅,FIH,郑州亚荣仪器有限公司;
低温冷却液反应浴,DFY-101-20℃,上海科升仪器有限公司;
X射线衍射仪,X'Pert Pro,荷兰帕纳科公司;
搅拌器,4IK30RA-C,郑州市亚荣仪器有限公司。

1.3 分析方法

K⁺ 四苯硼钠-季铵盐返滴定法;

收稿日期:2015-01-20;修回日期:2015-03-26

作者简介:吴 辉(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为盐湖化工。Email:wuhuiabxy@163.com。

通信作者:李海民。Email:yhsken@isl.ac.cn。

表1 实验原料化学成分及含量表

Table 1 Chemical composition and content of epsomite mineral and brine %

原料	化学成分组成及质量分数					
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
泻利盐	13.93	2.77	6.03	24.97	22.49	29.22
卤水	0.27	0.23	8.11	22.23	2.78	66.38

Mg²⁺ EDTA 容量法;
Cl⁻ 硝酸汞容量法;
SO₄²⁻ 氯化钡容量法;
Na⁺ 差减法。

1.4 实验方法及工艺流程图

由泻利盐矿和卤水的化学成分分析可知,它们均属于 Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 交互五元体系,并依据此相图原理指导原料的

配比。

实验中将卤水和泻利盐按一定比例进行兑卤,辅以适量的淡水,混合后,进行热溶浸,过滤除杂,冷冻结晶,固液分离得到粗制硫酸镁,通过两次淡水洗涤,得到精制的硫酸镁。

采用控制变量法探究工艺过程中溶浸温度、泻利盐和卤水的质量比、泻利盐和淡水的质量比及冷冻温度对产物硫酸镁收率和纯度的影响。其工艺流程如图2所示。

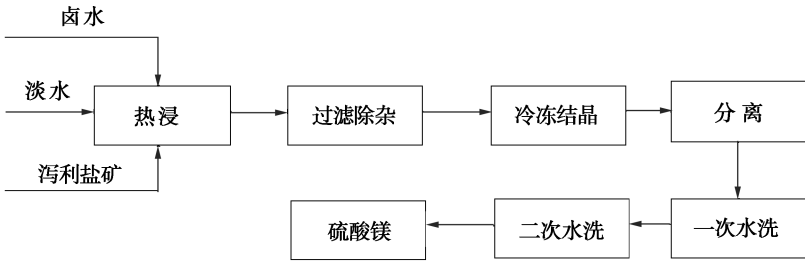


图2 硫酸镁制备原则性工艺流程图

Fig. 2 Process flow diagram of the preparation of magnesium sulfate heptahydrate

2 结果与讨论

2.1 淡水加入量对实验结果的影响

控制恒温水浴的温度为 50℃,冷冻结晶温度 -10℃,泻利盐矿与卤水质量比为 1:2.9,改变泻利盐矿与淡水的质量比,探究淡水加入量对除钠率、浸镁率、硫酸镁收率及纯度的影响,实验结果如图3所示。

由图3可知,随着水量的增加,硫酸镁的溶解率逐渐升高,氯化钠的去除率逐渐降低;这是由于水量的增加,能够溶解更多的硫酸镁和氯化钠。硫酸镁的收率在淡水与泻利盐矿质量比等于 0.7 时最高,这是由于淡水会同时溶解泻

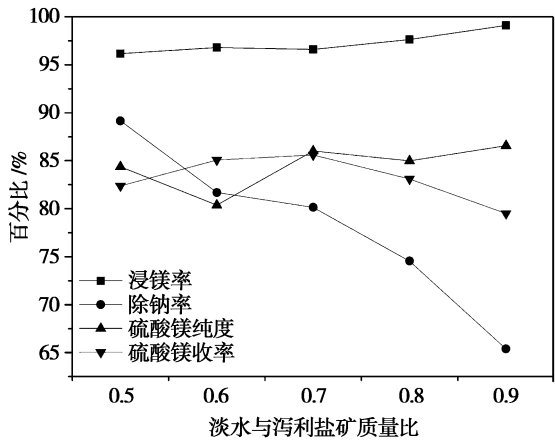


图3 淡水与泻利盐矿质量比对各因素指标的影响

Fig. 3 The effect of the mass ration of water to epsomite mineral on different factor indexes

利盐矿中的硫酸镁和氯化钠,当二者质量比小于 0.7 时溶解硫酸镁的量少,会造成硫酸镁的收率低;当二者质量比大于 0.7 时,热浸液中有较多的水,造成冷冻硫酸镁的析出量相应减少,硫酸镁的收率也较低。

2.2 溶浸温度对实验结果的影响

控制冻结结晶温度 -10°C ,泻利盐矿与卤水、淡水质量比为 1:2.9:0.7,改变溶浸温度,探究溶浸温度的改变对除钠率、溶镁率的影响,实验结果如图 4 所示。

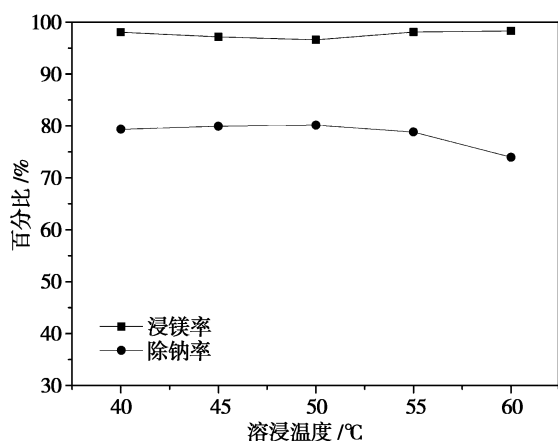


图 4 溶浸温度对各因素指标的影响

Fig. 4 The effect of hot-dip temperature on different factor indexes

由图 4 可知,硫酸镁在此温度范围内均有较高的浸取率;氯化钠溶解度随温度变化不大,这可能与氯化钠的溶解度随温度变化较小有关。

2.3 卤水与泻利盐矿质量比对实验结果的影响

控制溶浸水浴的温度为 50°C ,冻结结晶温度 -10°C ,泻利盐矿与淡水质量比为 1:0.7,改变卤水与泻利盐矿质量比,探究卤水与泻利盐矿质量比的改变对除钠率、浸镁率、硫酸镁收率及纯度的影响,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,各条曲线较为平坦,卤水与泻利盐矿的质量比变化对硫酸镁的浸取率、纯度、除钠率及收率影响均不大,说明混合物中各物质的溶解与析出量随着泻利盐矿与卤水的质量

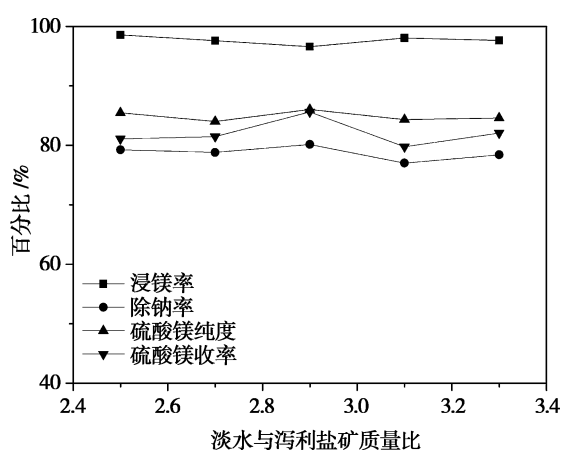


图 5 卤水与泻利盐矿质量比对各因素指标的影响

Fig. 5 The effect of the mass ratio of brine to epsomite mineral on different factor indexes

比呈现线性变化,卤水有较好的“缓冲能力”。在一定的范围内改变投料卤水的质量,工艺结果基本不变,这与淡水有较大的不同,尤其表现在对氯化钠的去除效果上;从图 3 可知氯化钠的去除效率随着淡水量的变化较为剧烈,淡水量逐渐增加时,氯化钠去除率明显下降,而硫酸镁的浸取率变化不大,说明在此混合物中,硫酸镁基本上是饱和的,对氯化钠不饱和。

2.4 冷冻温度对实验结果的影响

控制恒温水浴为 50°C ,泻利盐矿、卤水、淡水质量比为 1:2.9:0.7,改变冷冻温度,探究冷冻温度的改变对硫酸镁收率及纯度的影响,实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,冷冻温度对硫酸镁的纯度影响较小,随着温度的升高,硫酸镁的收率逐渐下降,其原因是硫酸镁的溶解度随温度的变化有较大的变化,温度越低越有利于硫酸镁的析出,因此硫酸镁的收率也高。

3 粗硫酸镁产品提纯

通过比较上述各个工艺条件下 4 项因素指标,可知热浸水浴温度为 50°C ,冷冻温度为 -10°C ,泻利盐矿质量、卤水质量及淡水质量比为 1:2.9:0.7 时各个工艺条件较好。在此工艺基础上进行一次水洗^[25],二次喷雾水洗精

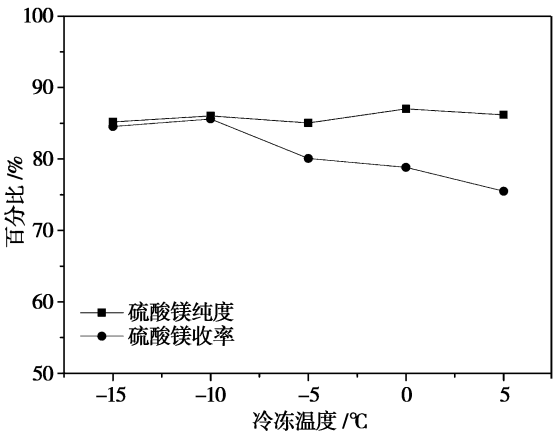


图 6 冷冻温度对各因素指标的影响

Fig. 6 The effect of the freezing temperature on different factor indexes

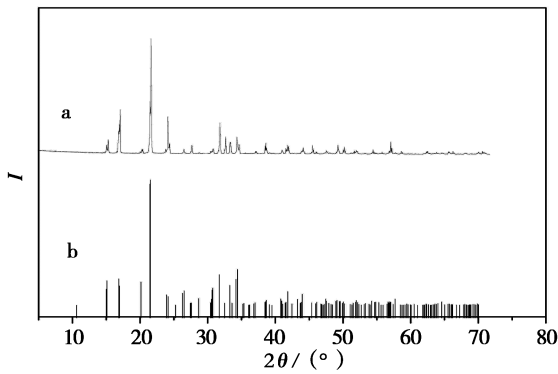


图 7 (a)产品 XRD 图谱;(b)标准 XRD 图谱

Fig. 5 (a) XRD spectrum of product; (b) Standard XRD spectrum of magnesium sulfate heptahydrate

表 2 精制产品化学成分分析

编 号	化学成分组成及质量分数				MgSO ₄ · 7H ₂ O / %
	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺	
1	0.02	9.64	0.20	38.84	99.66
2	0.02	9.66	0.17	38.88	99.76

制^[26],精制后产品的 XRD 图谱及成分含量分别如图 7 和表 2 所示。

从图 7 可以看出,制备产品的 XRD 图谱峰形尖锐,与标准 XRD 图谱符合较好,证明了制得的产品为硫酸镁。

由表 2 可以看出制得的 MgSO₄ · 7H₂O 纯度 ≥99%,Cl⁻ ≤0.2%,产品的纯度指标和氯离子含量指标达到 HG/T 2680 - 2009“七水硫酸镁”一等品要求。

4 结 论

本文以我国西部某盐田泻利盐和卤水为原料,采用热浸—冷却结晶工艺,考察了溶浸温度、冷冻温度、泻利盐矿与淡水、卤水质量比工艺条件对产物硫酸镁的影响,得到了较佳的工艺参数,在此工艺条件下得到了纯度 99% 以上的硫酸镁。

参考文献:

[1] 王伟成. 硫酸镁的性质及用途[J]. 化工之友,1998,

[2] 李丹琳. 硫酸镁的研究及发展[J]. 山西青年,2013, (16):191 - 192.

[3] 丁红霞,贺春宝. 高纯硫酸镁的生产方法及其应用[J]. 科技情报开发与经济,2007,17(30):287 - 288.

[4] 赵勇. 硫酸镁生产现状及市场需求[C]//中国无机盐工业协会. 2011 年全国镁盐行业年会暨环保 - 阻燃 - 镁肥研讨会论文集,2011.

[5] 叶正光,朱彤,王俩,等. 利用锅炉烟气制取七水硫酸镁的方法:CN,1733656A[P]. 2006 - 02 - 15.

[6] 马守全,李锁元. 利用催化剂厂废水生产七水硫酸镁[J]. 无机盐工业,2001,33(04):37 - 38.

[7] 赵良庆,潘利祥,史利芳,等. 镁法烟气脱硫副产物生产硫酸镁工艺研究[J]. 环境工程,2014, (02):91 - 94.

[8] 郭如新. 镁法烟气脱硫联产硫酸镁肥料[J]. 磷肥与复肥,2010,25(01):53 - 55.

[9] 胡倩,李英. 氧化镁法烟气脱硫中七水硫酸镁回收的工艺技术应用[J]. 化工管理,2013, (16):241.

[10] 周齐桓,葛金扬. 用卤水生产氯化钠和七水硫酸镁的方法:CN,101343071A[P]. 2009 - 01 - 14.

[11] 肖学英,张志宏,张全友,等. 硫酸镁亚型盐湖卤水提钾尾矿制取硫酸镁方法:CN,102659148A[P]. 2012 - 04 - 17.

[12] 李刚. 利用盐湖卤水制取七水硫酸镁的研究[J]. 盐湖盐

- 与化工,2000,29(03):27-29.
- [13] 李海民,雷光远,陈育刚. 硫酸钾镁肥浮选尾矿热浸-冷结晶法提取七水硫酸镁工艺研究[J]. 盐湖研究,2012,20(02):44-51.
- [14] 高文远,谢超,季荣,等. 热溶结晶法生产七水硫酸镁工艺实验研究[J]. 无机盐工业,2013,45(03):45-47.
- [15] 孙培霞. 滩田法生产七水硫酸镁[J]. 山西化工,2000,20(02):12-15.
- [16] 贺春宝,张丽香. 滩田日晒生产硫酸镁的研究[J]. 海湖盐与化工,1994,23(03):18-19.
- [17] 王玉萍,贺春宝,郭向东. 盐湖苦卤直接制取精制硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业,2004,36(03):35-37.
- [18] 贺春宝. 盐湖苦卤自然冷冻直接制取硫酸镁的研究[J]. 海湖盐与化工,2005,34(02):10-11.
- [19] 王玉萍,赵晓霞. 盐湖卤水直接生产硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业,2003,35(02):29-30.
- [20] 李晓波. 用苦卤制取工业硫酸镁[J]. 海湖盐与化工,2002,31(06):26-27.
- [21] 杨向社,贺春宝,王玉萍. 运城盐湖滩田硫酸镁生产新工艺研究[J]. 盐业与化工,2007,36(02):22-23.
- [22] 孟兴智,赵靖,王伟. 制盐母液机械冷冻法制取七水硫酸镁的试验研究[J]. 盐业与化工,2010,39(06):21-27.
- [23] Giorgio C, Luigi P. Method of obtaining magnesium sulphate from mixture of salts;US,4533369[P]. 1985-08-06.
- [24] Abraham S. Method for recovering magnesium sulfate products from mixture of epsomite and halite;US,5281242[P]. 1995-06-25.
- [25] 马得仁,李文强. 利用大柴旦盐湖卤水提纯泻利盐[J]. 化工矿物与加工,2005,(07):9-11.
- [26] 李广林,张仂. 七水硫酸镁重结晶工艺和结晶罐的设计介绍[J]. 盐业与化工,2008,37(05):37-39.

Study on the Preparation of Magnesium Sulfate Heptahydrate by Using the Brine and Epsomite Mineral

WU Hui^{1,2}, HOU Dian-bao², Li Hai-min², Meng Rui-ying², Niu Han-gen^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: By mixing the brine and epsomite mineral from salt pan in proportion, heating the mixture, filtering the mixture, and freezing the filtrate obtained after filtering the mixture, magnesium sulfate heptahydrate is produced. By studying how the process impair the purity and yield of the product, the authors get some new process parameter. And then, the authors purify the crude product and gain a high purity magnesium sulfate heptahydrate with a purity more than 99%.

Key words: Mixing brine; Thermal dissolution; Crystallize; Clean; Magnesium sulfate heptahydrate

封面图片:大柴旦盐湖

大柴旦盐湖位于柴达木盆地北部($N37^{\circ}46' \sim 55'$, $E95^{\circ}02' \sim 22'$), 总面积约 235km^2 , 属硫酸盐型盐湖, 以富含钾、锂, 尤以蕴藏固体硼矿资源闻名于世。湖滨富硼矿体历经多年开发, 湖底柱硼镁石矿床全球罕见, 成因问题倍受关注。大柴旦盐湖钾、锂等资源的开发利用刚刚开始, 前景广阔。近期钻取的湖底百米岩芯是研究西风带气候演变的重要环境档案。

(中国科学院青海盐湖研究所 余俊清)