

# 盐泥中钾镁资源的回收利用研究

任惠敏<sup>1</sup>, 王秋臣<sup>1</sup>, 孙艳芝<sup>1\*</sup>, 潘军青<sup>1</sup>, 张茂勇<sup>2</sup>, 南乖乖<sup>2</sup>, 陈咏梅<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学, 新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室, 北京 100029;

2. 内蒙古瑞达泰丰化工有限责任公司, 内蒙古 阿拉善 750306)

**摘要:**以氯碱企业中生产的固体废弃物盐泥为原料, 采用旋转液膜反应器强化水洗及 CO<sub>2</sub> 碳化方式分别浸取其中的氯化钾和氢氧化镁资源, 考察了盐泥浆液的固液比及浆化温度对氯化钾浸出含量的影响以及碳化反应条件对盐泥中氢氧化镁浸取率的影响。实验结果表明, 在盐泥与水的固液比为 1:5、浆化温度为 35℃ 时, 盐泥中氯化钾的浸出率可达到 95.12%。氢氧化镁碳化浸取实验中, 当固液比为 1:13、碳化温度为 25℃、搅拌转速为 900 r/min、CO<sub>2</sub> 通入流量为 45 mL/min、通入时间为 140 min 时, 盐泥中氢氧化镁的浸出率可以达到 95.43%。水解实验结果表明, 在 100℃ 下水解 30 min, 可得到纳米花状的 Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 产品, 水解率达到 95.30%。该工艺操作简便, 对环境友好, 为盐泥的综合利用提供了新的思路。

**关键词:** 氯碱工业; 盐泥; 强化水洗; 碳化; 水解

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0317-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.056

## Recovery and reutilization of potassium and magnesium resources from salt sludge

REN Hui-min<sup>1</sup>, WANG Qiu-chen<sup>1</sup>, SUN Yan-zhi<sup>1\*</sup>, PAN Jun-qing<sup>1</sup>, ZHANG Mao-yong<sup>2</sup>,  
NAN Guai-guai<sup>2</sup>, CHEN Yong-mei<sup>1</sup>

(1. National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Inner Mongolia Ruida Taifeng Chemical Company, Alxa 750306, China)

**Abstract:** Salt sludge generated in chlor-alkali enterprises is used as raw material to leach potassium chloride and magnesium hydroxide through the rotating liquid membrane reactor enhanced water washing and carbon dioxide carbonization methods. The influences of the solid-liquid ratio of salt sludge slurry and the slurry-making temperature on the leaching content of potassium chloride are investigated, and the impact of carbonization conditions on the leaching rate of magnesium hydroxide in salt sludge is studied. Experimental results show that the leaching rate of potassium chloride can reach 95.12% when the ratio salt sludge to water in salt slurry is 1:5 and the slurry-making temperature is 35℃. In the magnesium hydroxide leaching experiment, the leaching rate of magnesium hydroxide in salt sludge can reach 95.43% when the ratio of salt sludge to water is 1:13, the carbonation temperature is 25℃, the stirring speed is 900 r·min<sup>-1</sup>, carbon dioxide flow rate is 45 mL·min<sup>-1</sup> and reaction time is 140 min. It is found from hydrolysis experiment that Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O with nano-flower structure can be obtained through the hydrolysis at 100℃ for 30 min, and the hydrolysis rate reaches 95.30%. This recovery process is simple, feasible and environmentally friendly, which provides a new idea for the comprehensive utilization of salt sludge.

**Key words:** chlor-alkali industry; salt sludge; enhanced water washing; carbonization; hydrolysis

工业用盐和制盐行业作为国民经济的重要组成部分,同时也与烧碱行业息息相关<sup>[1]</sup>。氯碱工业作为国民经济基础工业,当前主要用于电解制备氢氧化钠、氢气和氯气电解工艺<sup>[2]</sup>,以及制备漂白粉、聚氯乙烯以及氯磺酸等下游产品<sup>[3]</sup>。由于烧碱广泛应用于造纸、印染、药物及水处理等多个行业<sup>[4]</sup>,长期以来烧碱产量保持稳定增长,其中 2022 年我国烧碱产量 3 980.5 万 t,同比增长 1.4%。工业氯化钠和氯化钾是制备 NaOH 和 KOH 的主要原料,由于工业用盐中含有 3%~5% 的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以及泥沙等杂质,容易在电解过程中堵塞离子交换膜孔道和

毒化相关官能团,因此这些杂质必须在进入电解槽前通过化学沉淀或螯合等手段除去,从而产生了大量的盐泥。盐泥是一次盐水精制工序所产生的固体废弃物,污染指数约为 0.056<sup>[5]</sup>,每生产 1 t 烧碱就要产生 40~60 kg 的盐泥。目前盐泥的处理方式主要以堆存及填埋为主,不仅浪费了钠、钾和镁资源,其中夹杂的钡等重金属组分对环境有严重的污染<sup>[6]</sup>,因此开发盐泥的综合利用技术对于推动氯碱行业的清洁化生产和资源高效利用具有重要的意义。

我国是钾盐紧缺国家,每年需要从加拿大、俄罗

收稿日期:2024-03-21;修回日期:2024-07-26

作者简介:任惠敏(1998-),女,硕士生,研究方向为废旧资源回收,1284279758@qq.com;孙艳芝(1977-),女,博士,教授,研究方向为废旧资源的高值回用,通讯联系人,sunyzz@buct.edu.cn。

斯和白俄罗斯等国家进口大量氯化钾化肥。钾碱工业的盐泥中含有丰富的钾镁资源,目前的回收利用研究相对较少,通常采用压滤机对盐泥进行压滤,以滤液化盐回用等方式来回收盐泥中的氯化钾,同时节省化盐工序中新盐的使用量。在氯离子处理方面,李正国等<sup>[7]</sup>使用卧螺离心机处理氨碱厂的盐泥,对得到的液体进行化盐回用,剩余的低氯盐泥与水混匀后配制成高纯度的白泥浆,并对其进行重复利用;高在平等<sup>[8]</sup>采用水洗等方式来降低盐泥中的盐含量,洗涤后盐泥中的氯离子含量可以降低到 0.07% 左右,满足了水泥技术中对  $\text{Cl}^-$  含量的要求。在镁离子回收方面,一般转化为具有更高附加值的产品,如碱式碳酸镁或者氧化镁等,其中碱式碳酸镁进一步通过煅烧后可以制备氧化镁应用于涂料及油漆添加剂<sup>[9]</sup>、耐火保温材料<sup>[10]</sup>、水泥添加剂<sup>[11]</sup>、废水处理<sup>[12-15]</sup>、催化剂<sup>[16]</sup>、陶瓷和吸附剂<sup>[17]</sup>等领域,因此开发盐泥回收镁质资源具有良好的应用前景。黎艳等<sup>[18]</sup>利用二氧化碳碳化等方式提取盐泥中的氢氧化镁,以氢氧化镁为前驱体,进一步制备了轻质氧化镁,当盐泥固液比为 1:15、 $\text{CO}_2$  通入时间为 90 min、水解温度为 90℃、水解时间为 25 min 时,盐泥中镁离子的总提取率可达到 75%;此外,也有研究者采用其他方法如酸浸或者氯化铵等浸取方式来提取盐泥中的镁离子资源,如刘润静等<sup>[19]</sup>利用氯化铵浸取盐泥中的镁离子,结果表明,当盐泥固含量为 248 g/L、氯化铵与盐泥中氢氧化镁的摩尔比为 2.3、浸取时间为 100 min 时,盐泥中的镁离子浸出率可达到 75%;朱军等<sup>[20]</sup>采用酸浸等方式处理盐泥,结果表明,当反应温度为 60℃、固液比为 1:5、搅拌转速为 500 r/min,采用 2 mol/L 浓度的盐酸浸取 15 min 后,钙镁离子的浸出率可达到 98%。在上述处理方法中,酸化和氯化铵法浸取镁离子对实际生产设备的耐腐蚀性能要求较高。

有鉴于此,本文针对盐泥中含有以胶体形式存在的氢氧化镁等物质容易吸附氯化钾,创新性地提出采取强化水洗和二氧化碳碳化方法相联合,实现盐泥中钾镁资源的联合回用。首先利用氯化钾和氢氧化镁在水中溶解度不同,通过旋转液膜反应器强化水洗浸出氯化钾,利用高速转子和定子之间的可控间隙,使盐泥瞬间完成固液表面更新,实现快速高效混合、粉碎和分散等目的,大大提升了氯化钾的浸取速度和效率;然后利用氢氧化镁在过量二氧化碳中的溶解机理,采用  $\text{CO}_2$  碳化处理方式实现氢氧化镁与泥渣的分离,之后对得到的碳化溶液进行水解

处理,得到碱式碳酸镁产品,实现了盐泥中的钾镁资源一体化回收利用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:盐泥,取自内蒙古瑞达泰丰化工有限公司; $\text{CO}_2$  气体纯度为 99.9%,采购自山东济南气体有限公司;乙二胺四乙酸二钠,天津市福晨化学试剂有限公司生产。

仪器:台式离心机,北京纬仪实验仪器有限公司生产;电热风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;旋转液膜反应器,嘉德益海机械制造有限公司生产;数显恒温磁力搅拌器,深圳鑫诚电子有限公司生产

### 1.2 实验内容及方法

图 1 是盐泥中钾镁资源的提取流程。据图 1 中所示,本工作采用旋转液膜反应器强化水洗盐泥,对浆液离心处理,得到盐泥泥渣以及氯化钾浸出液,将氯化钾清液注入到化盐池内重复利用,并采用二氧化碳碳化等方式浸取泥渣中的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。为了使气体能够更好地溶解,将得到的泥渣进行二次浆化,使其转变为均一的盐泥浆液,研究不同碳化反应条件对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响,并在此过程中探寻最佳碳化反应条件。将所得到的碳化滤液进行水解,便可以得到具有高附加值的碱式碳酸镁等产品。

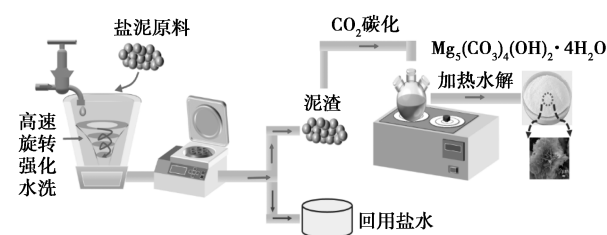


图 1 盐泥中钾镁资源的提取流程

采用 GB/T 6549—2011 中的四苯硼钠法及 EDTA 滴定法等测定氯化钾和镁离子含量<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯化钾的浸出条件探究

#### 2.1.1 强化水洗过程对盐泥中氯化钾浸出的影响

设置盐泥固液比 [ $m(\text{盐泥}):m(\text{水})$ ] 为 1:5,浆化温度为 25℃,搅拌器搅拌溶解一段时间后,得到一次盐泥浆液,将盐泥浆液分为 2 份,设置对照实验,研究了强化水洗过程对盐泥中氯化钾浸出的影

响,浸出氯化钾结果如表1所示。由表1可知,强化水洗过程有益于实现盐泥中氯化钾的高效浸取,可以将氯化钾的浸出率由88.2%增加到94.0%,浸出时间由20 min缩短为1 min。这是因为盐泥中含有以胶体形式存在的氢氧化镁,它会包裹KCl,使氯化钾不能高效溶解浸出,并且增大盐泥的洗涤难度,而旋转液膜反应器具有高强度的剪切力,可以将盐泥中的大块物质转变为更细小的颗粒物,并通过高速转子和定子之间的可控间隙,使盐泥瞬间完成固液表面更新,实现快速高效混合、粉碎和分散等目的,从而大大缩短了盐泥中氯化钾的浸出时间,同时也提升了氯化钾的浸出率。

表1 水洗方式对氯化钾浸出过程的影响

水洗方式	普通水洗	强化水洗
浸出时间/min	20	1
氯化钾浸出率/%	88.2	94.0

### 2.1.2 盐泥固液比对氯化钾浸出效果的影响

为了探究盐泥固液比 $[m(\text{盐泥}):m(\text{水})]$ 对氯化钾浸出效果的影响,设置固液比例分别为1:2.5、1:3、1:4、1:5、1:6,保持浆液温度为25℃,测定氯化钾浸出的结果如表2所示。由表2可知,当盐泥固液比 $[m(\text{盐泥}):m(\text{水})]$ 从1:2.5逐渐增大到1:5时,水量的增大会使盐泥中的离子更好地溶解到浆液中,溶液中氯化钾的浸出率可以达到最大值94%,结合实际生产应用情况,固液比为1:3~1:4的盐泥浆液较黏稠,增大了旋转液膜反应器的处理难度,不利于盐泥中氯化钾的溶解,综合考虑以上因素,盐泥的最佳固液比选取为1:5。

表2 盐泥固液比对氯化钾浸出率的影响

固液比 $[m(\text{盐泥}):m(\text{水})]$	1:2.5	1:3	1:4	1:5	1:6
氯化钾浸出率/%	92.76	93.99	93.94	94.00	93.34

### 2.1.3 盐泥浆化温度对氯化钾浸出效果的影响

保持盐泥固液比为1:5,分别设置盐泥浆化温度为25、35、45、55、65℃,测定的氯化钾浸出结果如表3所示。由表3可知,当温度从25℃增大至35℃时,温度的升高使盐泥浆液的黏稠度下降,氯化钾更加充分地溶解到浆液中,浸出含量可从94%增大到95.12%,继续升高温度,氯化钾的浸出效果并没有发生显著的提高,且温度较高会导致回收氯化钾的处理成本增加,因此综合考虑氯化钾的浸出效果以及企业的实际运行成本,盐泥的最佳浆化温度选择为35℃。

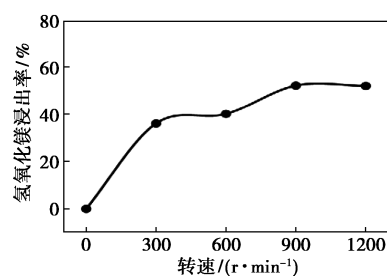
表3 盐泥浆化温度对氯化钾浸出率的影响

浆化温度/℃	25	35	45	55	65
氯化钾浸出率/%	94.00	95.12	94.44	93.95	93.90

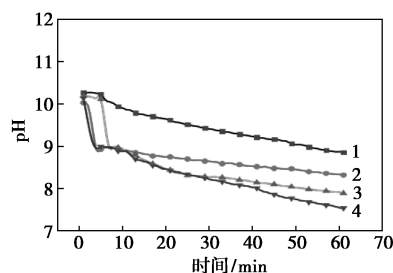
## 2.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 碳化反应条件探索

### 2.2.1 磁子搅拌转速对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

控制盐泥固液比 $[m(\text{盐泥}):m(\text{水})]$ 为1:5、二氧化碳通入时间为1 h、通入流量为25 mL/min、反应温度为25℃,在碳化过程中同时记录盐泥浆液的pH随磁子搅拌转速的变化,测定结果如图2所示。



(a) 盐泥中氢氧化镁的浸出率随搅拌转速的变化



1—300 r/min; 2—600 r/min; 3—900 r/min; 4—1 200 r/min

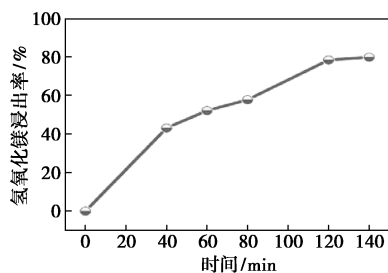
(b) 盐泥浆液的pH随搅拌转速的变化

图2 搅拌转速对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

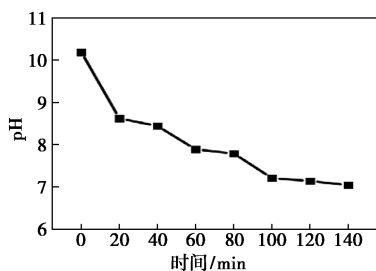
经测定,盐泥中氢氧化镁的初始含量为26%左右,图2(a)、(b)分别表示磁子搅拌转速对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响以及反应过程中盐泥浆液的pH随搅拌转速的变化。由图2(a)可知,随着磁子搅拌转速的增大,盐泥中的氢氧化镁浸出率逐渐增大,溶解到溶液中的镁离子含量逐渐增多,到900 r/min时浸出率达到最大,在此基础上继续增大转速,氢氧化镁的浸出率基本保持不变。结合图2(b)可知,增大搅拌转速对浆液pH的影响较为明显,当搅拌转速从300 r/min增大到900 r/min时,在相同时间内浆液pH下降速率更快,说明了转速在一定程度上促进了气体的溶解,加快了碳化反应过程,继续增大搅拌转速到1 200 r/min时,浆液的pH变化相近,结合不同转速下的氢氧化镁浸出率,优选磁子搅拌转速为900 r/min。

### 2.2.2 二氧化碳通气时间对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

控制固液比[ $m(\text{盐泥}):m(\text{水})$ ]为 1:5、碳化反应温度为 25℃、二氧化碳通入流量为 25 mL/min、磁子搅拌转速为 900 r/min,二氧化碳通入时间分别设为 40、60、80、120、140 min,记录浆液的 pH,探究二氧化碳通入时间对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响,测定结果如图 3 所示。



(a)  $\text{CO}_2$  不同通入时间对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响



(b) 不同通入时间下盐泥浆液的 pH 变化情况

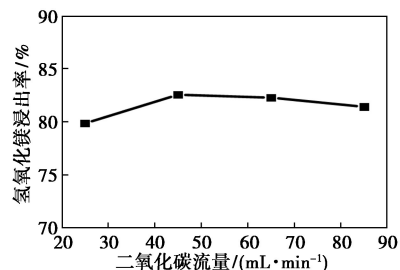
图 3  $\text{CO}_2$  通入时间对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

由图 3(a) 可知,随着二氧化碳通入时间的增加,盐泥中氢氧化镁的浸出率逐渐增大,当通入时间达到 140 min 时,氢氧化镁的浸出率可达到最大值 79.84%,盐泥中剩余的氢氧化镁含量可降低至 5.16%。图 3(b) 为不同气体通入时间下盐泥浆液的 pH 变化曲线图,由图可知,在碳化反应之前,盐泥中的 pH 为 10.20 左右,二氧化碳通入后,溶液中的 pH 主要由氢氧化镁的溶解以及碳酸的电离平衡决定,随着气体通入时间的延长,盐泥中的氢氧化镁充分反应,不断转化为可溶性的镁盐,当反应到达终点时,氢氧化镁会近乎转化为碳酸氢镁,理论 pH 接近 7,这与气体通入时间为 140 min 时盐泥浆液的 pH 相同,结合以上氢氧化镁浸出率的分析,确定  $\text{CO}_2$  最佳通入时间为 140 min。

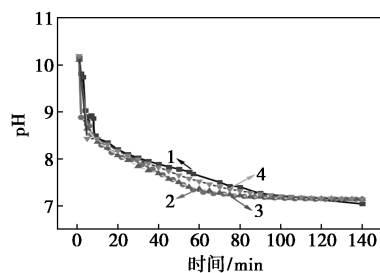
### 2.2.3 二氧化碳通入流量对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

控制固液比[ $m(\text{盐泥}):m(\text{水})$ ]为 1:5、碳化反应温度为 25℃、磁子搅拌转速为 900 r/min、二氧化

碳通入时间为 140 min,二氧化碳通入流量分别设为 25、45、65、85 mL/min,在反应过程中记录浆液的 pH,测定结果如图 4 所示。



(a) 不同气体通入流量对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响



1—25 mL/min; 2—45 mL/min; 3—65 mL/min; 4—85 mL/min

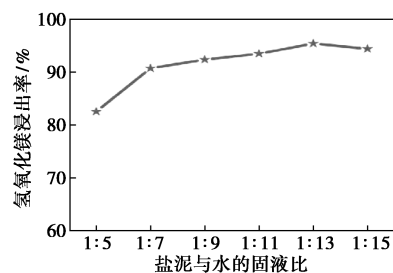
(b) 不同气体通入流量下盐泥浆液的 pH 变化情况

图 4  $\text{CO}_2$  通入流量对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

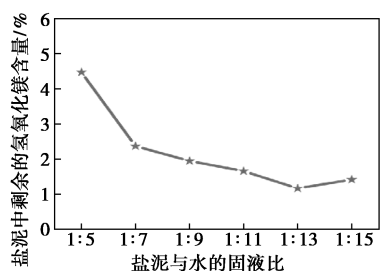
分析图 4(a) 曲线可知,在相同气体通入时间下,当二氧化碳的通入流量从 25 mL/min 增大到 45 mL/min 时,单位时间内溶解的二氧化碳量增多,会使盐泥浆液中的氢氧化镁颗粒更容易分散在反应体系中,氢氧化镁的浸出率可从 79.84% 增大到 82.54%,但是随着气体流量的增大,过量的二氧化碳只会逸出反应体系,不会使氢氧化镁的浸出率升高,并且还会造成二氧化碳气体的浪费,综合以上所述,二氧化碳的通入流量优选为 45 mL/min。

### 2.2.4 固液比对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

控制碳化反应温度为 25℃、磁子搅拌转速为 900 r/min、通气时间为 140 min、通气流量为 45 mL/min,设置盐泥与水的固液比分别为 1:5、1:7、1:9、1:11、1:13、1:15,探究不同固液比对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响,测定结果如图 5 所示。



(a) 不同固液比对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响



(b) 不同固液比下盐泥中氢氧化镁的剩余含量

图 5 不同固液比对盐泥中氢氧化镁浸出率的影响

分析图 5(a) 可知,随着盐泥与水比例的增大,氢氧化镁的浸出率也逐渐增大,当固液比从 1:5 增大到 1:7 时,氢氧化镁的浸出率有显著的提升,这是因为使用相同量的盐泥时,添加的水越多,盐泥浆液的黏稠度越低,氢氧化镁在浆液中的流动性越好,通入二氧化碳气体后更容易与气体发生反应,从而提高盐泥中氢氧化镁的浸出率。当固液比从 1:7 继续增大时,盐泥中氢氧化镁的浸出率缓慢升高,到达 1:13 时,浸出率达到最高值 95.43%,再继续增大固液比时,浸出率基本稳定不变,在盐泥碳化反应过程中应尽可能地提高氢氧化镁的浸出率,同时节约成本,因此优化盐泥的固液比为 1:13。

综合以上探究过程,二氧化碳浸取反应的最佳条件为:碳化温度为 25℃,气体通入流量和反应时间分别为 45 mL/min 及 140 min,搅拌转速为 900 r/min,盐泥与水的固液比为 1:13。此条件下氢氧化镁的最大浸出率可以达到 95.43%。

### 2.3 碳酸氢镁水解实验探究

碳化滤液中的主要成分为碳酸氢镁,镁离子浓度较高,初始浓度大约为 0.15 mol/L,取该碳化滤液 100 mL 进行水解实验,研究了水解温度和时间对碳酸氢镁水解效果的影响。

#### 2.3.1 碳酸氢镁水解温度的选择

设置水解时间为 1 h,水解温度分别为 25、45、65、85、100℃,反应后测定得到的数据如表 4 所示。通过对比滤液中剩余的镁离子浓度以及碳酸氢镁水解率可知,在相同水解时间下,升高水解温度会使碳酸氢镁的水解率增大,从而降低溶液中镁离子的浓度,当温度达到 100℃ 时,溶液中剩余的镁离子浓度达到最低,相应的水解率可达到最大值 95.30%。综合以上所述,选定 100℃ 为最佳水解温度,并在此温度基础上探究碳酸氢镁的最佳水解时间。

在实验探究过程中收集滤液水解后得到的白色沉淀,将其干燥后进行 SEM、XRD 等数据的表征分

表 4 不同水解温度对滤液中镁离子浓度的影响

水解温度/℃	镁离子浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	碳酸氢镁水解率/%
25	0.10690	30.54
45	0.08420	45.30
65	0.04443	71.13
85	0.02281	85.18
100	0.00771	95.30

析,研究碳酸氢镁水解后所得产物的形貌以及所含结晶水量,相应的表征数据如图 6、图 7 所示。

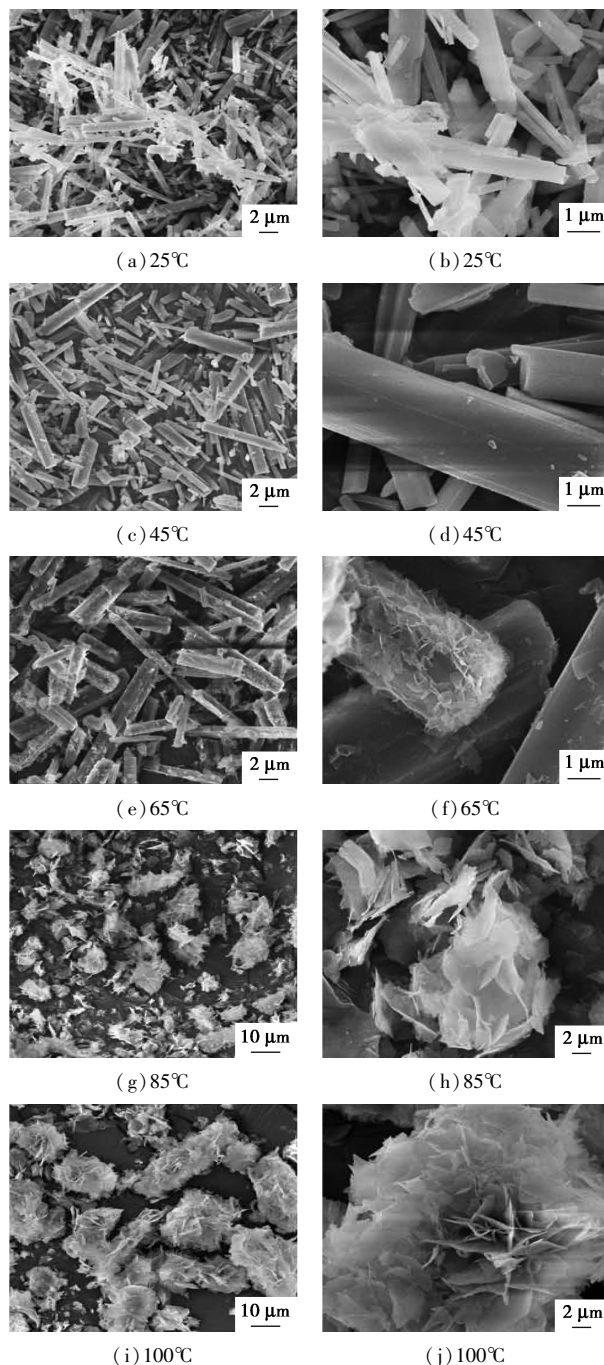
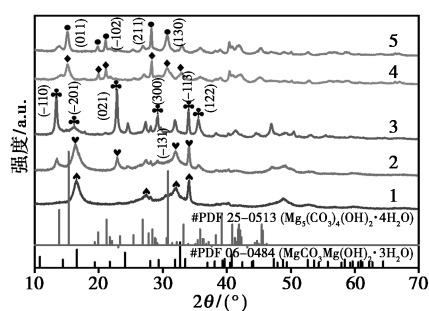


图 6 碳酸氢镁在不同温度下水解生成产物的 SEM 图



1—25℃; 2—45℃; 3—65℃; 4—85℃; 5—100℃

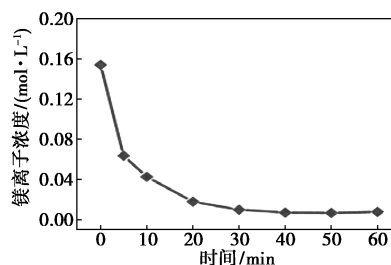
图 7 不同温度水解样品的 XRD 图

由图 6 可知,当水解温度为 25~45℃时,碱式碳酸镁的整体形貌为棒状,晶体表面光滑且大小随着温度的升高逐渐增大,当温度从 45℃继续升高至 65℃时,大量晶粒在晶体表面聚集并生长,形成了片状晶体,晶体表面不再光滑。温度继续升高至 85℃时,棒状晶体形貌消失,片层颗粒聚集并生长在一起,形成了粒径不均匀且数量较少的微球,随着温度进一步增大到 100℃时,片状晶体聚集并生长为均匀的花球状晶体<sup>[22]</sup>,由此可见,随着水解温度的变化,碱式碳酸镁的形貌经历了从棒状到花球状

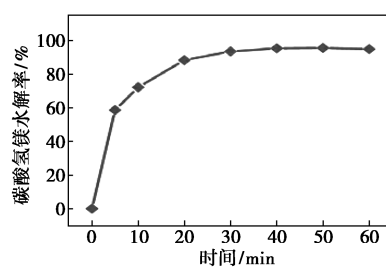
的转变。结合图 7 的 XRD 结果可知,当水解温度为 25℃时,在 16.58°、32.18°、33.97°处出现了  $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (卡片# PDF 06-0484) 的特征峰,分别对应于 (-201)、(-131)、(-113) 晶面,因此可以确定在该温度下水解所得产品为三水合碱式碳酸镁,当温度升高为 45℃时,在 13.82°、23.05°处开始出现  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (卡片# PDF 25-0513) 的特征峰,分别对应 (-110)、(021) 晶面,但是衍射强度很小,且表征三水合碱式碳酸镁的 (-201)、(-131)、(-113) 晶面并未消失,仍旧占据主导地位,因此此时的水解样品仍然以三水合碱式碳酸镁为主,随着温度进一步升高到 65℃时,位于 16.58°处表征三水合碱式碳酸镁的特征峰消失,在 13.82°、23.05°处的衍射峰强度增强,且在 29.13°、35.26°处同时出现了另外 2 个表征  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (卡片# PDF 25-0513) 的特征峰,分别对应于 (300)、(122) 晶面,说明 65℃水解样品主要以  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  形式存在,这与在该温度下的 SEM 形貌变化解释相一致。当水解温度继续升高时,样品衍射峰与  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的标准卡片中的特征峰完全对应,因此碳酸氢镁在 100℃水解后的样品为  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.3.2 碳酸氢镁水解时间的选择

在 100℃的水解温度下,将水解时间分别设置为 5、10、20、30、40、50、60 min,水解反应后测定得到的数据如图 8 所示。



(a) 不同时间下溶液中的镁离子浓度



(b) 不同时间下碳酸氢镁的水解率

图 8 不同水解时间对滤液中镁离子浓度的影响

根据图 8 中数据可知,碳酸氢镁的水解过程可以分为 3 个阶段:第一阶段为前 5 min;第二阶段为 5~30 min;第三阶段为 30~60 min。在第一阶段内,溶液中的镁离子浓度可以从初始的 0.15 mol/L 降低到 0.064 mol/L,对应的水解率在 5 min 内就可达到约 58.63%,离子浓度随时间的变化影响最为显著;在第二阶段时,溶液中的镁离子浓度随着水解时间的增加逐渐缓慢降低,可从初始的 0.064 mol/L 逐渐降低到  $9.9 \times 10^{-3}$  mol/L,水解率从 58.63% 增大到 93.54%;在第三阶段时,随着时间的增加,溶液中的镁离子浓度没有较大变化,浓度在  $7.1 \times 10^{-3}$  ~  $7.8 \times 10^{-3}$  mol/L 之间波动,水解率也基本保持在 95.30% 左右,因此综合考虑,碳酸氢镁的水解时间优选为 30 min。

## 3 结论

采用强化水洗的方式浸取盐泥中的氯化钾,利用旋转液膜反应器大大提升了氯化钾的浸出率,浸出率可高达 95.12%。用二氧化碳碳化法回收盐泥中的氢氧化镁,当盐泥固液比为 1:13、反应温度为 25℃、搅拌转速为 900 r/min、二氧化碳通入流量为 45 mL/min、通入时间为 140 min 时,氢氧化镁的浸出率可达到 95.43%。对得到的碳化滤液加热水

解,得到碳酸氢镁的最佳水解温度和时间分别为100℃及30 min,在此条件下碳酸氢镁的水解率可达到95.30%,通过对水解产品的SEM和XRD表征分析,得出水解反应产物为纳米花状的 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。这种统一的回收处理方式可以有效提取盐泥中的钾镁资源,生成具有高附加值的产品碱式碳酸镁,为盐泥的综合处理及利用提供了一种新方案。

### 参考文献

- [1] 颜勋煦,张先龙,吴雪平.盐泥资源开发利用进展[J].环境保护科学,2023,49(4):85-92.
- [2] Crook J, Mousavi A. The chlor-alkali process: A review of history and pollution [J]. *Environmental Forensics*, 2016, 17(3): 211-217.
- [3] Hashem F S, Metwally K M, Mostafa S, *et al.* Utilization of sludge resulted from chlorine industry in wastewater treatment [J]. *European Chemical Bulletin*, 2019, 8(4): 132-136.
- [4] Roy H, Barua S, Ahmed T, *et al.* A sustainable integration approach of chlor-alkali industries for the production of PVC and clean fuel hydrogen; Prospects and Bangladesh Perspectives [J]. *Processes*, 2022, 10(8): 1638.
- [5] 楼紫阳,宋立言,赵由才,等.中国化工废渣污染现状及资源化途径[J].化工进展,2006,25(9):988-994.
- [6] 李刚.氯碱固废盐泥治理综合利用总结[J].中国氯碱,2020,40(1):36-40,48.
- [7] 李正国,孟庆华.卧螺离心机在氯碱厂盐泥压滤中的应用[J].纯碱工业,2021,59(2):39-41.
- [8] 高在平,缙可贞,陈肖平,等.盐泥用于生产水泥的研究与探讨[J].中国氯碱,2020,40(5):9-12.
- [9] Wang P, Xiao Y, Zhou Z, *et al.* Effect of MgO microparticles on characteristics of microarc oxidation coatings fabricated on pure titanium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 287-300.
- [10] Liu X T, Wang D D, Wu Y K, *et al.* Investigation on corrosion and wear resistance of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating prepared by plasma electrolytic oxidation [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(3): 1017-1025.
- [11] Kai Y, Dongliang A, Wei W, *et al.* Effect of nano-MgO on mechanical performance of cement stabilized silty clay [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2020, 38(2): 250-255.
- [12] Masindi V, Tekere M, Foteinis S. Treatment of real tannery wastewater using facile synthesized magnesium oxide nanoparticles: Experimental results and geochemical modeling [J]. *Water Resources and Industry*, 2023, 29: 100205.
- [13] Jiang D, Wang F, Lan B, *et al.* Efficient treatment of anthraquinone dye wastewater by adsorption using sunflower torus-like magnesium hydroxide microspheres [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(3): 434-447.
- [14] Thu H C T, Nguyet T T M, Thuy P M, *et al.* Magnesium oxide nanoparticles modified biochar derived from tea wastes for enhanced adsorption of o-chlorophenol from industrial wastewater [J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139342-139342.
- [15] Pourrahim S, Salem A, Salem S, *et al.* Application of solid waste of ductile cast iron industry for treatment of wastewater contaminated by reactive blue dye via appropriate nano-porous magnesium oxide [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256(C): 113454.
- [16] Zhang S, Zhou L, Li Z, *et al.* Efficient treatment of phenol wastewater by catalytic ozonation over micron-sized hollow MgO rods [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(39): 25506-25517.
- [17] 刘晓妍,李婷,罗旭东,等.制备工艺对La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂氧化镁陶瓷性能的影响[J].耐火材料,2022,56(1):34-37.
- [18] 黎艳,王娟芳,吴彬,等.利用盐泥制取轻质氧化镁[J].化工环保,2013,33(2):144-148.
- [19] 刘润静,刘兴,罗慧慧,等.氯化铵浸取法回收盐泥中的镁[J].化工环保,2019,39(5):552-556.
- [20] 朱军,李志仁,杨文浩,等.从氯碱盐泥中浸出钙镁的试验研究[J].矿冶工程,2014,34(3):100-103.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 6549—2011.氯化钾[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [22] 秦志扬,秦麟卿,张联盟,等.XRD, TG, DSC和FT-IR法研究碱式碳酸镁的热分解[J].非金属矿,2012,35(4):52-53. ■
- [17] Mosca A, Hedlund J, Wedley P A, *et al.* Structured zeolite NaX coatings on ceramic cordierite monolith supports for PSA applications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1/2/3): 38-48.
- [18] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [19] Lagergren S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 1898, 24: 1-39.
- [20] Qiu H, Lv L, Pan B C, *et al.* Critical review in adsorption kinetic models [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009, 10(5): 716-724.
- [21] Ahmadi-Pour M, Khosravi-Nikou M R, Shariati A. Adsorption of xylene isomers using Ba-faujasite type zeolite: Equilibrium and kinetics study [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 138: 387-397.
- [22] Kundu S, Gupta A K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(1/2): 93-106.
- [23] Vijayaraghavan K, Padmash T V N, Palanivelu K, *et al.* Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*; Application of two-parameter and three-parameter isotherm models [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1/2/3): 304-308.
- [24] Azizian S. Kinetic models of sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276: 41-52.
- [25] He Z, Yang Y, Bai P, *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: Highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 262-272.
- [26] 樊小哲,来锦波,龙军等. C<sub>8</sub>芳烃在BaX分子筛中的扩散机理[J].石油学报(石油加工),2022,38(4):828-833.
- [27] Cui X, Niu Z, Shan C, *et al.* Efficient separation of xylene isomers by a guest-responsive metal-organic framework with rotational anionic sites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5456. ■

(上接第316页)