

## 工艺与设备

# 提钾母液制备氯化镁的绿色工艺开发与优化

王 林, 王静康, 鲍 颖, 何运良, 王彦飞  
(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**老挝万象地区钾、镁盐矿溶浸液提取氯化钾后残留的母液中氯化镁质量分数高于25%, 氯化钾、氯化钠质量分数之和小于5%, 硫酸根离子、溴离子和钙离子含量极其微少, 根据这一特点并结合相图, 设计了一段蒸发除钾、钠盐, 二段蒸发制取氯化镁的工艺路线。一段蒸发后析出的钾、钠盐杂质通过提钾工段回收, 不仅提高了盐矿中氯化钾的提取率, 同时实现了氯化镁生产过程的“零”排放, 因此所开发工艺符合绿色化工标准。根据优化工艺得到的氯化镁产品达到工业级氯化镁质量标准。

**关键词:**氯化镁; 两段蒸发; 冷却结晶; 绿色工艺

中图分类号: TQ014; TQ028.61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0058-04

## Development and optimization of green preparation process of magnesium chloride from residual solution of potassium chloride plant

WANG Lin, WANG Jing-kang, BAO Ying, HE Yun-liang, WANG Yan-fei

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A preparation process of magnesium chloride production from residual solution of potassium chloride plant is designed and optimized, which comes from the leach solution of potash mine in Vientiane, Laos. The residual solution contains magnesium chloride with the mass fraction above 25%, potassium chloride and sodium chloride below 5% together and extremely little portion of other ions like  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{Ca}^{2+}$ . The process consists of two parts: first evaporation-cooling operation to remove potassium chloride and sodium chloride, and the second evaporation-cooling crystallization procedure to produce magnesium chloride. The crystallized impurity-salts carnallite and sodium chloride are recycled to recover potassium salt, and the extraction efficiency of potassium chloride is increased. The whole process is zero discharge and fulfills the requirements of green chemical industry, and magnesium chloride produced by the green process is up to the industrial specification.

**Key words:** magnesium chloride; tow-step evaporation; cooling crystallization; green process

氯化镁作为化工中的基础原料之一, 在建材、冶金、纺织、食品、医药、环保等各领域都有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>, 对盐矿中镁盐绿色工艺的开发具有重要的经济意义和环境意义<sup>[3]</sup>。老挝万象地区盐层蕴藏着丰富的钾、镁盐, 在开采生产氯化钾的同时会副产大量富含氯化镁的溶液。参考该地区今后建立100万t/a氯化钾生产厂的目标, 如何在生产氯化钾的同时提取镁盐, 避免提钾母液排放造成的环境污染和地质条件改变等问题, 实现盐矿资源的综合利用, 成为目前需要解决的主要问题。

## 1 分析

### 1.1 原料分析

国内外氯化镁生产企业大多采用制溴废液作为

生产氯化镁的原料<sup>[4-5]</sup>, 或以产硝和产镁母液为原料<sup>[6-7]</sup>, 各地区原料中含有的杂质不尽相同, 一般含硫酸根、钙离子、钡离子、铁离子及其他有色物质, 为提高产品纯度, 氯化镁生产流程中包含了除硫、脱色, 除钙、钡离子等除杂工序。

由万象盐矿开采出的溶浸液经提取氯化钾后的提钾母液中氯化镁含量较丰富, 氯化钾、氯化钠含量相对较少, 而钙离子、硫酸根离子、溴离子等杂质离子含量非常小, 免去了常规氯化镁制备过程中的除硫、除硼<sup>[8]</sup>等工序, 使工艺过程简化。由于受地下浸出液组成变化、冷却结晶提取氯化钾工段的操作控制等因素影响, 母液各主要组分  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  的质量分数在一定范围内变化, 其中:  $\text{MgCl}_2$  25.0% ~

收稿日期: 2007-08-24

作者简介: 王林(1981-), 男, 博士生, wanglin@tju.edu.cn; 王静康(1938-), 女, 硕士, 教授, 中国工程院院士, 主要研究领域为工业结晶, 022-27405754, jkwang@tju.edu.cn。

29.0%, KCl 1.8% ~ 3.0%, NaCl 1.5% ~ 1.8%。经分析计算,如果将母液直接蒸发制氯化镁,产品中氯化钾和氯化钠杂质含量过高, KCl 质量分数为 2.8%; NaCl 质量分数为 2.3%, 不符合氯化镁产品质量标准, 必须在苦卤蒸发浓缩前进行除杂, 才能使氯化镁产品中氯化钾和氯化钠的含量达到质量标准要求。

1.2 一段蒸发冷却结晶

提钾母液属于  $K^+、Na^+、Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$  四元体系, 保温过滤时的温度为  $45^\circ C$ , 对应的局部干基图、水图见图 1<sup>[9]</sup>, 分析相图可知, 与提钾母液组成对应的系统点 S 处于光卤石  $Car(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O)$  结晶区内, 随着体系水含量的减少, 光卤石首先达到饱和并析出, 液相组成达到  $NaCl - KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  共饱和曲线时, 光卤石和氯化钠共同析出, 当液相点达到图中的三相点 M 时, 液相组成质量分数:  $MgCl_2$  36.60%、KCl 0.18%、NaCl 0.36%, 固相组成点位于 M、S 连线与  $NaCl - Car$  连线的交点 N。M 点是干涸点, 继续蒸发则  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  达到饱和析出<sup>[10]</sup>, 产品中 KCl 质量分数为 0.23%; NaCl 质量分数为 0.46%, 碱金属质量分数为 0.69%, 符合镁块质量标准。因此理论上一段蒸发应使液相刚刚达到 M 点, 固相为 N 点, 此时钾、钠盐去除较彻底, 且  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  不会析出。

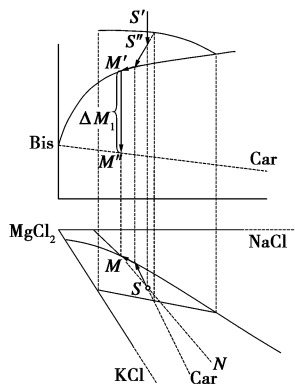


图 1  $K^+、Na^+、Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$  四元体系  $45^\circ C$  时干基图、水图(局部)

已知量: 提钾母液量  $M$ , 其中  $MgCl_2、KCl、NaCl$  的质量分数分别为  $a、b、c$ , 冷却终点时一段蒸发母液中  $MgCl_2、KCl、NaCl$  的平衡质量分数分别为  $a'、b'、c'$  ( $45^\circ C$  时  $a' = 36.60\%、b' = 0.18\%、c' = 0.36\%$ );

未知量: 蒸发水量  $m_D$ , 一段蒸发母液量  $m_1$ , 一段蒸发冷却析晶中光卤石含量  $m_1$ , 一段蒸发冷却析晶中 NaCl 的含量  $m_2$ 。

则根据质量守恒:

$$\text{总物料守恒 } M = m_D + m_1 + m_2 + m_L$$

$$\text{NaCl 质量守恒 } M \times c = m_2 + m_L \times c'$$

$$\text{KCl 质量守恒 } M \times b = m_1 \times \frac{74.5}{277.5} + m_L \times b$$

$$\text{MgCl}_2 \text{ 质量守恒 } M \times a = m_1 \times \frac{95}{277.5} + m_L \times a'$$

根据以上方程, 得出

$$m_L = aM$$

$$m_1 = M \frac{277.5}{74.5} (b - ab')$$

$$m_2 = M(c - ac')$$

$$m_D = M(1 - \frac{277.5}{74.5} b + \frac{277.5}{74.5} ab' - c + ac' + a)$$

$$\text{式中, } a = \frac{95b - 74.5a'}{95b' - 74.5a'}$$

1.3 二段蒸发浓缩

二段蒸发原料液为一段蒸发母液, 组成见图 1 中的  $M'$  点, 由水图可以看出, 自由水全部蒸干后体系处于  $M''$  点, 析出的固相由  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、光卤石和 NaCl 组成。

已知量: 提钾母液量  $N$ , 其中  $MgCl_2、KCl、NaCl$  的质量分数分别为  $a'、b'、c'$ , 析出的光卤石质量为  $m_a$ , 氯化钠质量为  $m_b$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  质量为  $m_c$ , 理论最大蒸发水量为  $\Delta M_1$ , 根据质量守恒

$$m_a = N \times b' \times \frac{277.5}{74.5}$$

$$m_b = N \times c'$$

$$m_c = (N \times a' - m_a) \times \frac{203}{95}$$

$$\Delta M_1 = N - m_a - m_b - m_c$$

1.4 工艺设计

一段蒸发母液经控制蒸发、冷却结晶可以得到镁块或晶体氯化镁产品。具体的工艺流程图如图 2 所示。

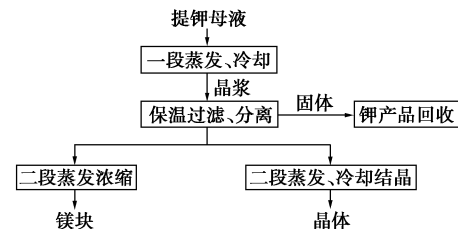


图 2 提钾母液制取氯化镁的工艺流程图

结合原料组成情况, 根据理论分析, 制定了以下工艺过程: 第 1 段, 根据  $K^+、Na^+、Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$  体系的性质, 蒸发部分水相, 过滤分离除去母液中大部分氯化钾、氯化钠, 得到一次蒸发母液; 第 2 段, 一次蒸发母液经蒸发浓缩、冷却结晶得到氯化镁产品。

经分离除杂后,在提钾母液中残留的大部分氯化钾以光卤石的形式存在于一段蒸发冷却结晶固相中,经提钾工段回收,提高了盐矿氯化钾的提取率。

## 2 试验

### 2.1 试剂

提钾母液,四苯硼钠(分析纯),无水乙醇(分析纯),甲基红(分析纯),乙酸溶液(分析纯),硝酸银(分析纯),铬酸钾(分析纯),乙二胺四乙酸二钠(分析纯),耐高温硅油。

### 2.2 装置

U型管水银压差计;JHS-2/90型恒速数显搅拌机,杭州仪表电机有限公司;SHB-III型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;SC-15B型超级恒温槽,宁波莱福科技有限公司;玻璃仪器:800 mL三口夹套油浴结晶器(定制),水银温度计,冷凝管,磨口量筒,磨口弯管,真空弯管。

### 2.3 步骤

(1)分析提钾母液中  $MgCl_2$ 、 $KCl$ 、 $NaCl$  含量。

(2)称取一定量一次蒸发母液,计算出蒸发水量。检查设备的密封性,将母液倒入油浴夹套结晶器中,开启真空泵使系统内压强稳定,油浴升温使溶液沸腾,蒸发出的水经冷凝由量筒收集。蒸发至一定水量后停止油浴加热,将系统与大气接通,开始降温析晶,降温时开动搅拌使溶液内部传热均匀。降温至终点温度后保温一段时间,过滤,对一段蒸发母液及析晶进行含量分析。

(3)称取一定量一段蒸发母液注入结晶器中,减压蒸发水量  $\Delta M_1$ ,浓缩母液并导入模具中冷却成型制成卤块产品;或减压蒸发水量  $\Delta M_2$ ,使氯化镁溶液过饱和后冷却结晶得到氯化镁晶体产品。

### 2.4 分析方法

溶液及析晶中各种离子的分析参考制盐工业通用分析方法<sup>[11]</sup>,用银量法测出氯离子的浓度,钾离子和镁离子的浓度分别通过四苯硼钠法和 EDTA 法确定,钠离子通过差减法测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 一段蒸发冷却

蒸发水量的控制直接影响到产品氯化镁的质量,水分过量蒸发则在系统冷却过程中大量  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  析出,损失了氯化镁,同时由于析晶中氯化镁含量提高给反应结晶回收氯化钾带来不利影响。水分蒸发过少则一段蒸发母液中杂质盐含量偏高而影

响氯化镁产品的质量。因此一段蒸发操作中蒸发终点控制至关重要。不同批次的实验数据见表 1。

表 1 蒸水量与一段蒸发母液、析晶组成关系

蒸发水量 (实际值/ 理论值)	一段蒸发母液组成(质量分数)/%			一段蒸发析晶 中的镁盐与 钾盐摩尔比
	$MgCl_2$	$KCl$	$NaCl$	
0.661	30.97	0.85	0.56	0.9760
0.855	34.84	0.23	0.31	1.0050
0.923	35.39	0.15	0.01	0.9961
0.966	36.23	0.19	-0.17	1.2811
0.994	36.82	0.14	0.19	1.8058
1.008	36.64	0.19	-0.10	1.7132

由表 1 可以看出,蒸发水量过小时,析晶中镁盐与钾盐摩尔比约为 1,证明氯化镁以光卤石的形式析出,但一段蒸发母液中  $KCl$ 、 $NaCl$  含量仍然较高;蒸水量过多,则析晶中镁盐与钾盐摩尔比大于 1,证明  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  开始析出,蒸发过量。实验证明蒸水量与理论蒸水量之比在 0.95 左右为宜,实际蒸发水量比理论值小,可能是由于抽真空使部分水蒸气损失以及部分冷凝水滞留在冷凝管中所造成;也可能是因为过滤时体系尚处于介稳平衡状态。由于  $NaCl$  的含量很小,差减法准确度较差,受分析误差影响, $NaCl$  的含量出现负值。

对于相同浓度的溶液,系统压力不同,沸点也不一样,所以确定工艺条件时,应控制好不同压力下的终止沸点。经大量试验,确定了不同压力下的终止沸点,列于表 2 中。

表 2 不同压力下提钾母液终止沸点

提钾母液质量分数/%			不同系统压力下的终止沸点/℃			
$MgCl_2$	$KCl$	$NaCl$	30 kPa	50 kPa	70 kPa	90 kPa
24.61	2.50	1.59	98	113	123	129
25.51	2.72	1.68	98	114	123	130
28.03	1.72	1.36	100	113	122	129

### 3.2 二段蒸发冷却

#### 3.2.1 一段蒸发母液蒸发冷却制镁块

由于一段蒸发母液沸点高,因此蒸发过程一般采用减压蒸发,经试验得到的蒸发终点可参考表 3。卤块中以  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  形式存在的氯化镁理论最大质量分数为 46.8%,出于产品质量及能耗方面的考虑,蒸发过程控制氯化镁质量分数为 45% 左右即可。

表3 二段蒸发终止沸点与压力关系

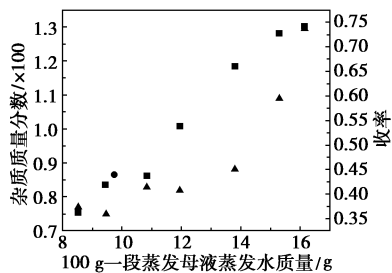
系统压力/kPa	40	60	80	100
终止沸点/℃	131	142	149	155

蒸发结束后的卤液倒入模具中冷却成型,或用刮片机、造粒机制成卤片或卤粒。

### 3.2.2 一段蒸发母液冷却结晶 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

为了得到六水合氯化镁晶体,将一次蒸发母液蒸发掉一部分水分后冷却结晶,通过离心分离得到氯化镁晶体。试验采用间歇冷却结晶,考虑到冷却至室温需要较长的时间,冷却终点温度选择为 35 ~ 40℃,略高于老挝地区的平均气温。

由图3可知,晶体氯化镁的纯度主要受吸附在晶体表面和晶体之间的苦卤母液影响,而包藏在晶体内部的苦卤母液的影响可以忽略,因此,加强固-液分离成为提高产品纯度的关键步骤。一段蒸发冷却母液经蒸发后冷却到 40℃后转移至离心机离心分离,得到晶体氯化镁产品。



■—收率;▲—杂质质量分数(×100)

图3 蒸发水量-杂质浓度-收率图

冷却过程中有大量氯化镁晶体析出,使晶浆增稠,随着蒸发水量的不同而呈现黏稠度不同的浆状甚至糊状,从而影响离心分离的效率。

由图3还可以看出,收率随蒸水量的增加而增加,但蒸发水量超过一定量时,卤液冷却过程中会结块,严重影响离心分离的效率,因此应控制蒸发水量,使产品在质量达标的情况下保证一次结晶操作最大收率。经实验确定处理 100 g 一段蒸发母液蒸发水量控制在 14 g 时较为理想,二段蒸发冷却结晶后的少量母液回兑入一段蒸发母液中循环操作。

### 3.3 产品质量

工业氯化镁标准产品质量标准参考工业氯化镁标准 QB/T 2605—2003,工业级白色氯化镁要求各成分质量分数:  $w(\text{氯化镁}) \geq 46.0\%$ ,  $w(\text{碱金属氯化物}) \leq 0.5\%$ (以  $Cl^-$  计,下同);工业级普通氯化镁要

求各成分质量分数:  $w(\text{氯化镁}) \geq 44.5\%$ ,  $w(\text{碱金属氯化物}) \leq 0.9\%$ 。表4列出了随机抽取的部分试验产品检测结果。

表4 产品检测结果

项目名称	卤块1	卤块2	氯化镁晶体1	氯化镁晶体2
氯化镁质量分数/%	$\geq 45.88$	$\geq 46.01$	$\geq 46.05$	$\geq 46.12$
碱金属氯化物质量分数/%	$\leq 0.56$	$\leq 0.47$	$\leq 0.42$	$\leq 0.46$

表4中数据证明,在本文2个工艺条件下可分别得到2种产品,其中镁块产品达到工业级普通氯化镁质量标准,氯化镁晶体产品可达到工业级白色氯化镁标准。工艺优化后的晶体氯化镁产品颗粒大且粒度分布均匀。

## 4 结论

通过相图理论分析和工艺优化研究试验,建立由老挝万象地区钾镁盐矿提钾母液生产氯化镁的工艺流程,生产出的氯化镁产品符合工业氯化镁标准,氯化镁生产过程中产生的光卤石等杂质返回氯化钾生产工段,不仅提高了氯化钾产品的收率,同时实现了废渣、废液零排放,符合绿色化工的要求。整个工艺流程操作简单,易于控制,具有工业化的潜力。

## 参考文献

- [1] 天津化工研究院.无机盐工业手册[M].2版.北京:化学工业出版社,1996.
- [2] 王九思,马艳飞.氯化镁处理含磷废水的试验研究[J].甘肃联合大学学报:自然科学版,2006,20(1):40-41.
- [3] 胡庆福.中国镁盐行业2020年发展规划[J].无机盐技术,2005(4):15-24.
- [4] 仇恒.高纯氯化镁的工艺研究[J].苏盐科技,2002(6):7-8.
- [5] 王德智,陈侠,郭桂兰,等.结晶在六水氯化镁纯化过程中的应用[J].海湖盐与化工,2002,32(1):4-6.
- [6] 慰争鸣,程利山,王红奎.运城盐湖高镁卤水制取白色六水氯化镁[J].无机盐工业,2005,37(11):35-37.
- [7] 贺春宝,王玉萍.盐湖生产氯化镁的研究[J].无机盐工业,2000,32(3):12-13.
- [8] 尹卫强,张桂珍.炼镁用晶体六水氯化镁制备[J].海湖盐与化工,1997,26(3):13-14.
- [9] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M].15th ed. New York: McGraw-Hill Inc,1999.
- [10] 牛自得,程芳琴.水盐相图体系及其应用[M].天津:天津大学出版社,2002.
- [11] 中国科学院青海盐湖研究所分析室.卤水和盐的分析方法[M].2版.北京:科学出版社,1988.■