

雅布赖盐湖兑卤母液提镁研究

唐娜¹, 祝利善¹, 徐新军², 陈兆军², 赵刚², 张蕾¹, 谭高亮¹, 王学魁¹

(1. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457;
2. 内蒙古雅布赖盐业集团有限公司, 内蒙古阿拉善盟 010000)

摘要:根据雅布赖盐湖的特点, 提出合理的苦卤提镁制备氢氧化镁的工艺路线。采用石灰-卤水法和氨水-卤水法进行 2 种方法提镁研究对比, 最终得到适宜工艺路线; 结果表明, 氨法具有低成本、工艺简单、环境友好等优点, 可用于苦卤提镁制取氢氧化镁。

关键词:氢氧化镁; 提镁; 石灰-卤水法; 氨水-卤水法

中图分类号: TQ132.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0105-05

Extraction of magnesium from Yabrai salt lake by using brine

TANG Na¹, ZHU Li-shan¹, XU Xin-jun², CHEN Zhao-Jun², ZHAO Gang², ZHANG Lei¹,
TAN Gao-liang¹, WANG Xue-kui¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Inner Mongolia Yabrai Salt Group Co., Ltd., Alashan 010000, China)

Abstract: According the features of Yabrai salt lake industry area, the process of preparing magnesium hydroxide from Yabrai salt lake by using brine is proposed. Two methods, limestone-brine method and ammonia-brine method, are compared. The results show that the ammonia-brine method has the advantages of low cost, simple process and no pollution, which is suitable for the preparation of magnesium hydroxide from Yabrai salt lake.

Key words: magnesium hydroxide; magnesium recovery; limestone-brine; ammonia-brine

雅布赖盐湖处在阿拉善西南缘巴丹吉林和腾格里两大沙漠交汇处的半封闭沙漠盆地, 雅布赖盐湖资源保护区面积达 160 km², 探明石盐储量 4 979 万 t, 芒硝 1 646 万 t, 氯化钾 5.1 万 t, 氯化镁 30 万 t。雅布赖盐湖由于大量开采氯化钠, 使盐湖水位下降严重, 造成资源不平衡, 卤水老化。盐湖卤水中硫酸根离子质量分数偏高, 同时盐湖卤水中镁离子逐年积累, 近些年开始影响盐品质量。如何在提高盐产量同时做到盐、芒硝和镁盐资源的综合平衡开采是目前面临的难题^[1-4]。笔者以二月份卤水与冻硝后母液兑卤后的兑水为研究对象, 进行提镁工艺研究, 根据国内外常用的提镁方法, 采用石灰-卤水法和氨水-卤水法 2 种方法进行提镁研究对比, 最终得到适宜工艺路线。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

硝酸银、铬酸钾、浓盐酸、氯化钡、氯化钠、乙二醇四乙酸二钠、氧化锌基准试剂、25% 氨水、铬黑 T、

氯化铵、盐酸羟胺、硫酸镁、氯化镁、无水乙醇、氧化钙、氢氧化钠等试剂, 均为分析纯。

DFY-10/40 恒温水浴槽, 巩义市予华仪器有限公司生产; AL-204 电子天平、DE-51 密度计和 S220pH 计, 梅特勒-托利多仪器有限公司生产; SHB-3 真空抽滤泵, 郑州杜甫仪器厂生产; BC/BD-217HFA 冰柜, 澳柯玛股份公司生产; 101-3BS 恒温干燥箱, 天津华业实验仪器有限公司生产; 8S-2 磁力搅拌器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂生产; XD X-ray 射线衍射仪, 北京普析通用仪器有限公司生产; Beckman 激光粒度分析仪, 广州来邦机电科技有限公司生产。

1.2 分析方法

Cl⁻ 分析采用银量法 (GB/T 13025.5-91); Mg²⁺ 分析采用容量法 (GB/T 13025.6-91); SO₄²⁻ 分析采用重量法 (GB/T 13025.8-91); Ca²⁺ 分析采用容量法 (GB/T 13025.6-91); Na⁺ 分析采用差减法; 粒度分析采用粒度测量仪; 密度分析采用密度计; 晶型鉴定采用 X-ray 射线衍射法。

收稿日期: 2014-12-18

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划 (12JCZDJC30000); 天津市科技支撑计划 (12ZCZSF06900); 教育部科研创新团队培育计划 (2013373); 天津市高等学校创新团队培养计划 (TD12-5004)

作者简介: 唐娜 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为海卤水资源综合利用, tjtangna@tust.edu.cn。

2 结果与讨论

2.1 氨水-卤水法提镁工艺研究

2.1.1 氨水-卤水法提镁工艺实验方法

以 2 月份卤水与冻硝后母液体积比为 1.4:1 兑卤后的母液为原料,以氨水作沉淀剂进行反应,经过一定时间的陈化、过滤掉除镁母液,对过滤后的溶液进行洗涤和干燥,最后提出镁,拟定工艺路线如图 1 所示。

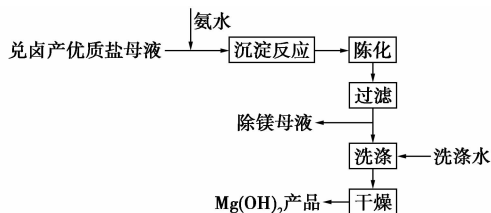


图 1 氨水-卤水法提镁工艺流程

2.1.2 操作条件对提镁效果的影响

研究了氨水与母液体积比、陈化温度、陈化时间、反应温度、反应时间对氢氧化镁收率的影响,以确定氢氧化镁收率最大、最佳工艺参数。

实验方案采用 $L_{25}(5^6)$ 正交实验表进行实验,旨在找出提镁率最大时的工艺条件及参数。因素水平如表 1 所示。

表 1 氨水-卤水法提镁工艺过程正交实验设计因素水平表

水平	A V(氨水): V(母液)	B 陈化温 度/°C	C 陈化时 间/min	D 反应温 度/°C	E 反应时 间/min
1	2:7	80	60	40	30
2	2:5	60	80	60	60
3	2:3	70	70	50	120
4	2:4	40	120	80	90
5	2:6	50	100	70	150

氨水与母液体积比对提镁率的影响如图 2 所示。

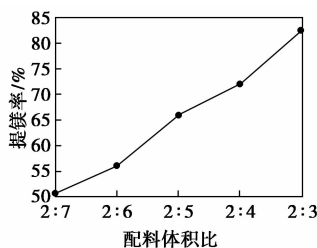


图 2 氨水与母液配料比对提镁率的影响

由图 2 可知,随着母液在系统中体积分数的减少,转化率越来越高。氨水与卤水等摩尔比反应配

料体积比小于 2:4 时,镁的转化率只有 72.05%,当氨水过量,体积比为 2:3 时,能达到 82.4%。这是由于氨水为弱碱,在水溶液中无法完全解离,只有提高氨水浓度才能促进氢氧化镁的转化。若继续提高氨水用量则会造成转化成本增加,而转化率无明显上升。

反应温度和反应时间对提镁率的影响分别如图 3、图 4 所示。

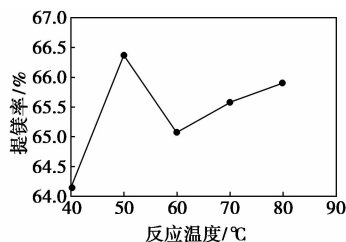


图 3 反应温度对提镁率的影响

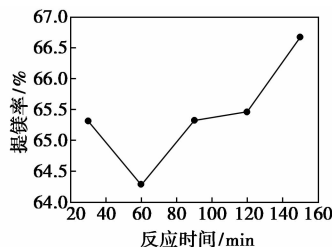


图 4 反应时间对提镁率的影响

由图 3 可知,随着反应温度的变化,提镁率没有明显的线性关系,提镁率随反应温度上下波动,反应温度为 50°C 时,呈现较高的提镁率。由图 4 可知,反应时间为 40、80、120 min 条件下,提镁率较高,达 65% 以上。反应时间对镁的转化率影响规律较为明显,总体呈上升趋势,反应时间越长,提镁率越高,因为氨水呈弱碱性,反应不够充分,适当增加反应时间可以增加卤水中 Mg^{2+} 与氨水的接触频率。

陈化温度和陈化时间对提镁率的影响分别如图 5、图 6 所示。

由于 $Mg(OH)_2$ 呈胶体状,很难沉淀下来,而设定好陈化时间和陈化温度对实验结果很重要。陈化时间对提镁率呈现波动性规律,结合正交实验直观分析得出陈化时间 120 min 较好。温度对 $Mg(OH)_2$

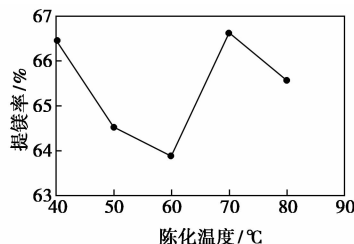


图 5 陈化温度对提镁率的影响

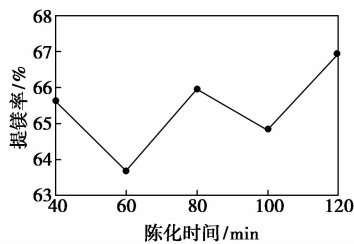
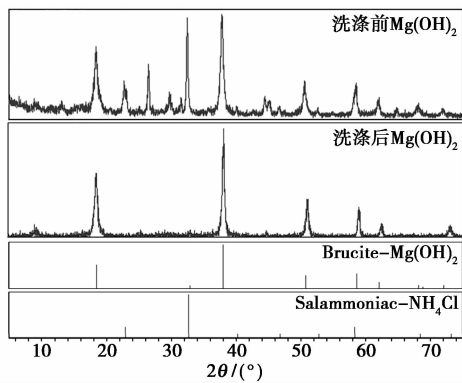


图6 陈化时间对提镁率的影响

凝聚现象影响很大,从图5可以看出,陈化温度为40℃和70℃时,镁的转化率较高,考虑最大限度节约能源,选择40℃陈化温度比较好。

2.1.3 产品 $Mg(OH)_2$ 洗涤纯化

由于卤水浓度很高,加入氨水后,随着 $Mg(OH)_2$ 的析出, NH_4Cl 会被 $Mg(OH)_2$ 胶体包裹结晶析出,从而导致固相中 $Mg(OH)_2$ 纯度较差。针对这一现象,对 $Mg(OH)_2$ 加水洗涤,加水量为被洗涤固相量的20倍,洗涤前后对 $Mg(OH)_2$ 晶形进行XRD分析,如图7所示。从图7中可以看出,洗涤前析出晶体为 $Mg(OH)_2$ 和 NH_4Cl 的混合物,而洗涤后除了 $Mg(OH)_2$ 晶体对应的峰外,几乎不含杂质峰,说明 $Mg(OH)_2$ 纯度较高,洗涤工艺对 $Mg(OH)_2$ 产品纯度影响很大。

1—洗涤前 $Mg(OH)_2$; 2—洗涤后 $Mg(OH)_2$ 图7 氨法制 $Mg(OH)_2$ 洗涤前后 XRD 图谱分析

用容量法进一步对洗涤前后的固相 $Mg(OH)_2$ 进行纯度分析,分析结果显示,洗涤前和洗涤后 $Mg(OH)_2$ 纯度分别为65.16%和97.26%。洗涤前固相 $Mg(OH)_2$ 包裹着大量 NH_4Cl 晶体,用纯水洗涤能很好地将包裹在 $Mg(OH)_2$ 晶体里面的 NH_4Cl 晶体重新溶解,使其释放出来,得到较高纯度的 $Mg(OH)_2$ 。

2.1.4 兑卤再生盐母液氨水-卤水法提镁优化工艺确定

采用正交实验设计($L_{25}(5^6)$)兑卤再生盐母液

氨水-卤水法提镁正交实验研究,结果如表2所示。

表2 氨水-卤水法提镁正交实验结果直观分析

实验号	A	B	C	D	E	F	提镁率/%
1	1	1	1	1	1	1	47.74
2	1	2	2	2	2	2	46.2
3	1	3	3	3	3	3	54.01
4	1	4	4	4	4	4	54.11
5	1	5	5	5	5	5	50.97
6	2	1	2	3	4	5	67.94
7	2	2	3	4	5	1	66.47
8	2	3	4	5	1	2	66.84
9	2	4	5	1	2	3	64.97
10	2	5	1	2	3	4	63.56
11	3	1	3	5	2	4	82.31
12	3	2	4	1	3	5	81.63
13	3	3	5	2	4	1	82.68
14	3	4	1	3	5	2	82.01
15	3	5	2	4	1	3	83.42
16	4	1	4	2	5	3	75.61
17	4	2	5	3	1	4	71.31
18	4	3	1	4	2	5	71.33
19	4	4	2	5	3	1	73.94
20	4	5	3	1	4	2	68.07
21	5	1	5	4	3	2	54.19
22	5	2	1	5	4	3	53.80
23	5	3	2	1	5	4	58.29
24	5	4	3	2	1	5	57.28
25	5	5	4	3	2	1	56.60
k1	50.606	65.558	63.687	64.140	65.318	65.484	
k2	65.957	63.883	65.958	65.069	64.282	62.311	
k3	82.408	66.629	65.630	66.372	65.466	66.648	
k4	72.051	66.461	66.957	65.904	65.320	65.916	
k5	56.034	64.525	64.826	65.573	66.671	65.830	
极差 R	31.802	2.746	3.27	2.232	2.389	4.337	
因素主次						ACBED	
优化方案						$A_3 C_4 B_3 E_5 D_3$	

兑卤再生盐母液氨水-卤水法提镁的最优工艺条件为:氨水与卤水的体积比为2:3,反应温度为50℃,反应时间为150 min,陈化温度为70℃,陈化时间为120 min,此条件下获得 $Mg(OH)_2$ 产品纯度达97.26%,兑卤再生盐母液中镁去除率约为82%。

2.2 石灰-卤水法提镁工艺研究

2.2.1 石灰-卤水法提镁预处理及工艺流程

石灰-卤水法以石灰为沉淀剂,将卤水与石灰以一定的比例混合反应即可得氢氧化镁沉淀,氢氧化镁经过滤、洗涤、干燥,便可得氢氧化镁产品,煅烧可得镁砂,流程操作简单,石灰石价格便宜^[5]。但该方法不适合含硫酸盐型的卤水,因为形成的硫酸

钙也会和氢氧化镁一同析出,影响质量。加入稍过量的 CaCl_2 溶液(0.6 mol/L,摩尔量为 SO_4^{2-} 的 2.4 倍),控制 CaCl_2 投料时间在 30 min 左右。而后进行离心分离将母液和硫酸钙分离。除硫酸根前后母液各离子浓度如表 3 所示。由于 CaSO_4 微溶于水,即使加入过量的 CaCl_2 ,母液中还残存一定的 SO_4^{2-} 。

表 3 兑卤生产优质盐母液除 SO_4^{2-} 前后组成

离子	浓度/(mol·L ⁻¹)	
	除 SO_4^{2-} 前	除 SO_4^{2-} 后
Na^+	0.34	0.11
Mg^{2+}	3.89	1.18
SO_4^{2-}	0.50	0.02
Cl^-	7.12	3.17
Ca^{2+}	0	0.24

将除 SO_4^{2-} 后上清液进行 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成工艺研究,流程如图 8 所示。先将兑卤产生的母液通过加入 CaCl_2 出去一部分 SO_4^{2-} ,通过离心分离后的母液经过再沉淀、陈化和再离心分离出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液,经过洗涤和干燥,得到干燥的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。离心后的低镁母液通过蒸发浓缩除去 NaCl ,得到的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以回收重复利用除去母液中的 SO_4^{2-} 。

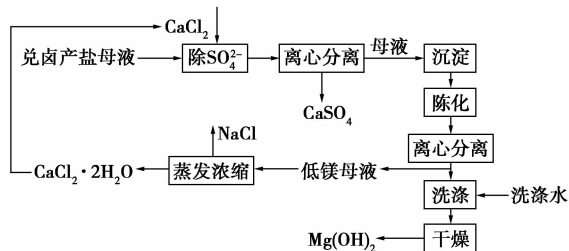


图 8 石灰法提镁工艺流程

2.2.2 操作条件对提镁效果的影响

研究了氨水与母液体积比、陈化温度、陈化时间、反应温度、反应时间对氢氧化镁收率的影响,以确定氢氧化镁收率最佳工艺参数。

实验方案采用 $L_{25}(5^6)$ 正交实验表进行实验,因素水平表及正交试验方案如表 4 所示。

表 4 制取氢氧化镁正交实验设计因素水平表

	A	B	C	D	E
配料 体积比	1:5	2:5	3:5	4:5	5:5
陈化温 度/℃	80	60	70	40	50
陈化时 间/min	60	50	70	40	30
反应温 度/℃	80	60	40	50	70
反应时 间/min	30	50	90	70	110

2.2.3 兑卤再生盐母液石灰-卤水法提镁优化工艺确定

采用正交实验($L_{25}(5^6)$)设计兑卤再生盐母液石灰-卤水法提镁并进行正交实验研究。结果如表 5 所示。

表 5 石灰-卤水法提镁正交实验结果直观分析

实验号	A	B	C	D	E	F	提镁率/%
1	1	1	1	1	1	1	46.4
2	1	2	2	2	2	2	30.18
3	1	3	3	3	3	3	21.97
4	1	4	4	4	4	4	22.86
5	1	5	5	5	5	5	32.09
6	2	1	2	3	4	5	99.32
7	2	2	3	4	5	1	92.3
8	2	3	4	5	1	2	73.91
9	2	4	5	1	2	3	100
10	2	5	1	2	3	4	21.62
11	3	1	3	5	2	4	99.24
12	3	2	4	1	3	5	97.76
13	3	3	5	2	4	1	99.83
14	3	4	1	3	5	2	99.9
15	3	5	2	4	1	3	82.36
16	4	1	4	2	5	3	99.22
17	4	2	5	3	1	4	99.57
18	4	3	1	4	2	5	99.74
19	4	4	2	5	3	1	99.83
20	4	5	3	1	4	2	99.89
21	5	1	5	4	3	2	98.83
22	5	2	1	5	4	3	99.94
23	5	3	2	1	5	4	100
24	5	4	3	2	1	5	99.59
25	5	5	4	3	2	1	98.23
k1	30.699	88.603	73.521	88.811	80.366	87.321	
k2	77.431	83.951	82.339	70.089	85.479	80.543	
k3	95.820	79.090	82.597	83.798	68.004	80.698	
k4	9.652	84.436	78.397	79.219	84.368	68.658	
k5	99.319	66.840	86.065	81.004	84.702	85.700	
极差 R	68.953	21.763	12.544	18.722	17.476	18.662	
因素主次							ABDEC
优化方案							A ₄ B ₁ C ₅ D ₁ E ₂

正交实验直观分析结果表明,配料体积比为最主要影响因素,其次是陈化温度、反应温度、反应时间、陈化时间。配料体积比对提镁率的影响如图 9 所示。由图 9 可知,当石灰乳与卤水配料体积比为 4:5 时,提镁率已接近 100%,从成本角度考虑无需采用更高配料体积比。

反应温度和反应时间对提镁率的影响分别如图 10、图 11 所示。由图 10 可以看出,随着反应温度的增加提镁率呈现先降低后增大的趋势,当反应温度为 60℃ 时,提镁率达到最低点。虽然图示最佳

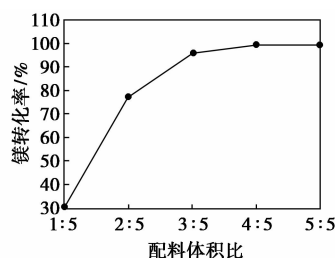


图9 配料体积比对提镁率的影响

反应温度为 80℃,但由于其转化率仅比 40℃ 条件下的转化率高 3%,从热能成本角度考虑,采用 40℃ 为反应温度。由图 11 可以看出,随着反应时间的增大,提镁率是先平缓变化后下降再增大,最佳反应时间为 50 min。

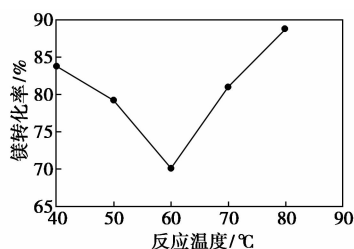


图10 反应温度对提镁率的影响

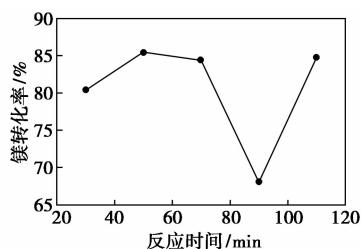


图11 反应时间对提镁率的影响

陈化温度和陈化时间对提镁率的影响分别如

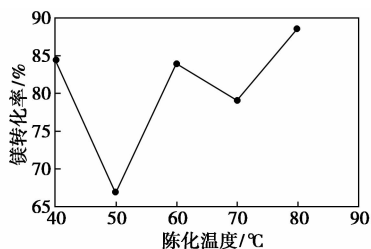


图12 陈化温度对提镁率的影响

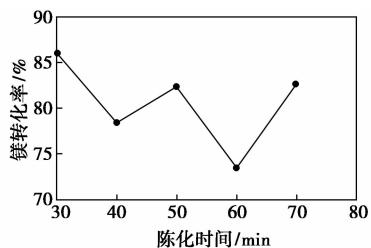


图13 陈化时间对提镁率的影响

图 12、图 13 所示。陈化温度对提镁率的影响的最佳条件为 80℃,最佳陈化时间为 30 min,陈化时间越长,提镁率反而有下降的趋势^[6]。最终获得产品的纯度为 79.5% (固体产物中含有 Ca^{2+})。

2.3 工业氨水-卤水法和石灰-卤水法比较

将氨水-卤水法和石灰-卤水法 2 种方法进行对比,结合当地经济条件、气候条件,找出最适用于雅布赖盐湖地区的提镁方法。

(1) 氨水-卤水法工艺简单,不需要对卤水进行除 SO_4^{2-} 实验,直接通氨即可,得到水洗后的产品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纯度大于 97.26%,可进行商品化。但提镁率较低,仍有约 18% 的镁离子残存于卤水中。

(2) 石灰-卤水法能够将提镁率提高到近 100%,彻底解决雅布赖盐湖地区镁害,但是该法工艺复杂,需增加对原料卤水除 SO_4^{2-} 工艺,且不易除净。同时产品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中易夹带微溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,还需要对产品进行除钙工艺研究。此外,采用石灰-卤水法生产 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对生石灰的纯度要求较高,不溶性杂质会直接影响产品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量和纯度。

经过对比,氨水-卤水法更适用于雅布赖盐湖兑卤母液提镁。

3 结论

(1) 氨水-卤水法提镁需控制的工艺参数为:氨水与卤水的体积比为 2:3,反应温度为 50℃,反应时间为 150 min,陈化温度为 70℃,陈化时间为 120 min; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经水洗后纯度达 97.26%,提镁率约为 82%。

(2) 石灰-卤水法提镁最佳控制参数为:石灰乳与卤水体积比为 4:5,反应温度为 80℃,反应时间为 50 min,陈化温度为 80℃,陈化时间为 30 min。获得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的纯度约为 79.5%,提镁率可达 100%。

参考文献

- [1] 白建斌. 世界盐湖的研究现状及典型区域古气候环境演变[D]. 湖南: 湖南师范大学, 2010.
- [2] 宋彭生, 李武, 孙柏, 等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 801-805.
- [3] 黄西平. 国内外盐湖(地下)卤水资源综合利用综述[J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 66-72.
- [4] 岩石矿物分析组. 岩石矿物分析(第三版)[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 142-145.
- [5] 韩利华, 芮玉兰, 梁英华, 等. 苦卤提镁制备氢氧化镁工业中的问题与对策[J]. 无机盐工业, 2006, (38): 32-35.
- [6] 满元康. 加压碳化法从卤水中提取镁化物[J]. 无机盐工业, 1990, (1): 14-16. ■