



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106044807 B

(45)授权公告日 2018.03.20

(21)申请号 201610261843.6

C01D 3/04(2006.01)

(22)申请日 2016.04.26

C01F 11/46(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 汤继彦

申请公布号 CN 106044807 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(73)专利权人 中国科学院青海盐湖研究所

地址 810008 青海省西宁市新宁路18号

(72)发明人 姬连敏 刘志启 李丽娟 曾忠民

宋雪雪 聂锋 宋富根 徐德芳

时东 兰生杰 彭小五 张利诚

(74)专利代理机构 深圳市铭粤知识产权代理有

限公司 44304

代理人 孙伟峰

(51)Int.Cl.

C01F 5/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

食用氯化镁的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种食用氯化镁的制备方法,包括步骤:A、获取第一母液;第一母液包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,其中, $\text{Na}^+$ 的质量百分数为0.1%~0.2%, $\text{K}^+$ 的质量百分数为0.05%~0.1%, $\text{Mg}^{2+}$ 的质量百分数为8.4%~9.5%, $\text{Cl}^-$ 的质量百分数为24.5%~28%, $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量百分数为0.05%~0.1%,其余为所述 $\text{H}_2\text{O}$ ;B、将第一母液在100℃~110℃下进行一次蒸发并进行热过滤,将所得滤液作为第二母液;在一次蒸发中,第一母液中的水分损失率为4.1%~16.3%;C、将第二母液进行二次蒸发,再冷却至低于90℃并进行固液分离,所得固相为食用氯化镁。根据本发明的食用氯化镁的制备方法简单;同时也避免了采用单次蒸发造成的母液夹带超标的问题。

1. 一种食用氯化镁的制备方法,其特征在于,包括步骤:

A、获取第一母液;其中,所述第一母液包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,在所述第一母液中,所述 $\text{Na}^+$ 的质量百分数为0.1%~0.2%,所述 $\text{K}^+$ 的质量百分数为0.05%~0.1%,所述 $\text{Mg}^{2+}$ 的质量百分数为8.4%~9.5%,所述 $\text{Cl}^-$ 的质量百分数为24.5%~28%,所述 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量百分数为0.05%~0.1%,其余为所述 $\text{H}_2\text{O}$ ;

所述第一母液的制备方法具体包括:

将盐湖副产水氯镁石置于溶解水中并进行搅拌,达到溶解-析出平衡后再进行固液分离,所得液相为所述第一母液;所述盐湖副产水氯镁石与溶解水的比例为3 g~5 g:1 mL;其中,所述盐湖副产水氯镁石包括氯化镁、氯化钾、氯化钠、硫酸钙和杂质,所述氯化钾、氯化钠、硫酸钙的质量百分数之和不超过4.6%,所述杂质的质量百分数不超过0.6%,其余为所述氯化镁;

B、将所述第一母液在100℃~110℃下进行一次蒸发并进行热过滤,将所得滤液作为第二母液;其中,在所述一次蒸发中,所述第一母液中的水分损失率为4.1%~16.3%;

C、将所述第二母液在140℃~150℃下进行二次蒸发,至所述第二母液呈氯化镁饱和状态,再冷却至35℃~40℃并进行固液分离,所得固相为食用氯化镁。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤B中,所述热过滤的过滤温度为100℃~110℃。

## 食用氯化镁的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于食品化学技术领域,具体地讲,涉及一种食用氯化镁的制备方法。

### 背景技术

[0002] 作为一种添加剂,食用氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )在食品、食盐、矿泉水、医药等行业具有较为广泛的应用。由于我国食用氯化镁生产较晚,多年来,该产品在国内食品行业的应用较少,且其相关规范一直处于空白状态。2003年12月11日,我国首发了《食用氯化镁》(QB2604-2003)行业标准,并把食用氯化镁确定为食品稳定剂和凝固剂,并于2011年2月21日实施了食品添加剂氯化镁国家标准—“食品安全国家标准,食品添加剂氯化镁GB25584-2010”。同时《食品安全国家标准食品添加剂使用卫生标准》(GB2760-1996-2005)也明确规定:在食品生产过程中所使用的添加剂必须是食品级。我国规定,食用氯化镁中钙离子含量(以质量百分数计)需不超过0.10%,而硫酸盐含量(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量百分数计)需不超过0.40%。

[0003] 目前用作制备食品级氯化镁的原料一般为海水经晒盐获得的苦卤,然而,盐湖卤水中同样蕴含着丰富的镁资源,也可作为食品级氯化镁的另一重要制备原料。青海是我国最主要的盐湖分布地区,其中柴达木盆地中的察尔汗盐湖是我国正在开发的钾肥基地,随着氯化钾生产规模的不断扩大,其副产的水氯镁石不断增加。目前每年副产水氯镁石约2400万吨~3000万吨,在这些副产水氯镁石中,作为氯化镁初级产品每年仅销售30万吨~50万吨,大量的水氯镁石没有得到利用,这不仅造成了镁资源的浪费,而且对盐湖生态环境造成破坏,以至于形成“镁害”。与此同时,在目前的食用氯化镁的制备工艺中,在蒸发阶段时的蒸发终止温度需进行严格控制,否则杂质将大量析出而导致最后制得的食用氯化镁产品中杂质超标。因此,一方面,需要对上述大量的镁资源进行利用;另一方面,现有制备工艺控制条件严苛,不易操作,且产品中杂质含量易超标。基于上述原因,有必要开发一种以盐湖副产水氯镁石为原料、且易于制备食用氯化镁的方法。

### 发明内容

[0004] 为解决上述现有技术存在的问题,本发明提供了一种食用氯化镁的制备方法,该制备方法采用两次蒸发工艺即可获得食用氯化镁,且在蒸发过程中,蒸发终点控制条件宽松,易于制备。

[0005] 为了达到上述发明目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0006] 一种食用氯化镁的制备方法,包括步骤:A、获取第一母液;其中,所述第一母液包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,在所述第一母液中,所述 $\text{Na}^+$ 的质量百分数为0.1%~0.2%,所述 $\text{K}^+$ 的质量百分数为0.05%~0.1%,所述 $\text{Mg}^{2+}$ 的质量百分数为8.4%~9.5%,所述 $\text{Cl}^-$ 的质量百分数为24.5%~28%,所述 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量百分数为0.05%~0.1%,其余为所述 $\text{H}_2\text{O}$ ;B、将所述第一母液在100℃~110℃下进行一次蒸发并进行热过滤,所得滤液为第二母液;其中,在所述一次蒸发中,所述第一母液中的水分损失率为4.1%~16.3%;C、将所述第二母

液进行二次蒸发,再冷却至低于90℃并进行固液分离,所得固相为食用氯化镁。

[0007] 进一步地,在所述步骤A中,所述第一母液的制备方法具体包括:将固矿置于溶解水中并进行搅拌,达到溶解-析出平衡后再进行固液分离,所得液相为所述第一母液;所述固矿与溶解水的比例不小于3g:1mL;其中,所述固矿包括氯化镁、氯化钾、氯化钠、硫酸钙,所述氯化钾、氯化钠、硫酸钙的质量百分数之和不超过4.6%,其余为所述氯化镁。

[0008] 进一步地,所述固矿与溶解水的比例为3g~5g:1mL。

[0009] 进一步地,所述固矿还包括杂质;其中,所述杂质的质量百分数不超过0.6%。

[0010] 进一步地,所述固矿为盐湖副产水氯镁石。

[0011] 进一步地,在所述步骤C中,将所述第二母液进行二次蒸发,至所述第二母液呈氯化镁饱和状态。

[0012] 进一步地,在所述步骤B中,所述热过滤的过滤温度为100℃~110℃。

[0013] 进一步地,在所述步骤C中,将所述第二母液在140℃~150℃下进行二次蒸发,再冷却至35℃~40℃。

[0014] 本发明通过采用两次蒸发的方法,即可获得食用氯化镁;且相比现有技术中的制备工艺,其蒸发终点的温度或是蒸发水量(即水分损失率)的控制条件较为宽松,易于操作与制备;两次蒸发的方法还避免了产品中因夹带母液而造成的产品中杂质超标的问题;同时,所获得的食用氯化镁中的杂质(指钙离子和硫酸盐)含量远远低于国家标准。

## 具体实施方式

[0015] 以下,将来详细描述本发明的实施例。然而,可以以许多不同的形式来实施本发明,并且本发明不应该被解释为限于这里阐述的具体实施例。相反,提供这些实施例是为了解释本发明的原理及其实际应用,从而使本领域的其他技术人员能够理解本发明的各种实施例和适合于特定预期应用的各种修改。

[0016] 将理解的是,尽管在这里可使用术语“第一”、“第二”等来描述各种物质,但是这些物质不应受这些术语的限制。这些术语仅用于将一个物质与另一个物质区分开来。

[0017] 实施例1

[0018] 本实施例公开了一种食用氯化镁的制备方法,具体参照如下步骤:

[0019] 在步骤一中,取100mL二次水作为溶解水,将300g固矿置于其中并搅拌,当达到溶解-析出平衡后进行过滤,获得第一滤渣和第一滤液,将第一滤液作为第一母液,以进行一次蒸发。

[0020] 在本实施例中,所述固矿为盐湖副产水氯镁石,其来源于察尔汗盐湖;也就是说,所述固矿是在利用察尔汗盐湖中的卤水制备氯化钾的过程中同时得到的。

[0021] 具体地,对该固矿进行了组分分析,在本实施例中,进行了三次平行实验来测试,分别记作G-1~G-3;分析结果如表1所示。

[0022] 表1 固矿组分全分析结果 (以质量百分数计)

实验	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 含量	KCl 含量	NaCl 含量	CaSO <sub>4</sub> 含量	杂质含量
[0023] G-1	95.62%	1.59%	2.03%	0.75%	0.01%
G-2	95.79%	1.31%	1.72%	0.58%	0.60%
G-3	95.50%	1.66%	2.15%	0.79%	——

[0024] 注:在表1中,“——”表示几乎不含有杂质。

[0025] 本领域技术人员将理解的是,在表1中,MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、KCl、NaCl、CaSO<sub>4</sub>含量分析均通过将其溶解于水中之后测定其对应的离子浓度来配得,因此会出现如G-3中MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、KCl、NaCl、CaSO<sub>4</sub>的总含量超过100%的情况,上述情况均属误差范围之内。

[0026] 从表1中可以看出,所述固矿包括氯化镁(赋存形式为MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氯化钾、氯化钠、硫酸钙,还可包括杂质;其中,氯化钾、氯化钠、硫酸钙的质量百分数之和不超过4.6%,杂质的质量百分数不超过0.6%,其余为所述氯化镁。

[0027] 在本实施例中,获得的第一母液的质量为357.79g;对获得的第一母液进行了主要离子的含量分析,结果如表2所示。

[0028] 表2 第一母液主要离子含量分析结果 (以质量百分数计)

离子	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
[0029] 含量	8.68%	0.09%	0.18%	0.03%	25.68%	0.08%

[0030] 在第一母液中,除了上述各离子外,其余为H<sub>2</sub>O。

[0031] 值得说明的是,对第一滤渣进行了XRD分析,发现第一滤渣的固相成分是CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、NaCl和KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,从而表明,在所述步骤一中,固矿并未完全溶解于溶解水中,且当达到溶解-析出平衡时,固矿中的MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、KCl溶解于溶解水中后,又以KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O的形式析出,而CaSO<sub>4</sub>溶解于溶解水中后,又以CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的形式析出,以使第一母液中的各离子基本处于饱和状态。

[0032] 本领域技术人员将理解的是,在多种无机盐同时溶于水中时,当达到溶解-平衡时,其析出的固体会呈现较溶解之前的所述多种无机盐更为复杂、多样的混合无机盐,同时,溶解之前的所述多种无机盐的含量也会影响析出之后的混合无机盐的种类;也就是说,上述步骤一的溶解-析出过程并非是类似单个无机盐的溶解的简单过程。而本实施例中,根据所述固矿中各无机盐的种类以及含量,确定了其与溶解水的合适比例,从而使较少的Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>等影响最终产品的纯度及指标的离子,以及较多的Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>浸入第一母液中,从而实现了初步的除杂。

[0033] 在步骤二中,将第一母液在100℃~110℃下进行一次蒸发并进行热过滤,获得第二滤渣和第二滤液,所述第二滤液即为第二母液。

[0034] 具体地,在一次蒸发中,从第一母液中通过蒸发损失掉的水的质量为58.32g;也就是说,所述第一母液中的水分损失率为16.3%。

[0035] 在步骤三中,将第二母液继续加热至140℃~150℃进行二次蒸发,再冷却至35℃

~40℃并离心分离,所得固相为所述食用氯化镁。

[0036] 值得说明的是,在进行二次蒸发时,最大蒸发限度即为所述第二母液呈氯化镁饱和状态时;也就是说,进行二次蒸发时,优选使第二母液中不析出固相;其一是可避免析出固相而造成镁离子的损失,从而降低了目标产品食用氯化镁的产率,其二是可防止析出的食用氯化镁在高温下失水,从而降低目标产品食用氯化镁的纯度,其三是防止二次蒸发所损失的水量太少,所造成的降温后目标产品食用氯化镁析出量减少而造成产率降低。

[0037] 对本实施例获得的食用氯化镁进行了组分分析,结果如表3所示。

[0038] 表3 食用氯化镁分析结果 (以质量百分数计)

物质	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl	NaCl	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
[0039] 含量	98.55%	0.15%	0.49%	0.01%	0.01%

[0040] 从表3可以看出,通过本实施例的制备方法所获得的食用氯化镁中杂质(指钙离子和硫酸盐)含量远远低于国家标准。

[0041] 根据本实施例的食用氯化镁的制备方法,在一次蒸发的过程中,蒸发终点的温度以及蒸发水量(即水分损失率)的控制较为宽松,避免了现有技术中蒸发终点控制严苛的问题,使得整个制备方法更为简单;同时,通过采用两次蒸发的工艺,也避免了采用单次蒸发造成的母液夹带超标的问题。

[0042] 实施例2

[0043] 在实施例2的描述中,与实施例1的相同之处在此不再赘述,只描述与实施例1的不同之处。实施例2与实施例1的不同之处在于,在步骤一中,取100mL二次水作为溶解水,将350g固矿置于其中并搅拌,当达到溶解-析出平衡后进行过滤,获得第一滤渣和第一滤液,取第一滤液作为第一母液;获得的第一母液的质量为388.56g;本实施例的第一母液的主要离子的含量分析结果如表4所示。

[0044] 表4 第一母液主要离子含量分析结果 (以质量百分数计)

离子	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
[0045] 含量	8.40%	0.06%	0.13%	0.03%	24.77%	0.06%

[0046] 在第一母液中,除了上述各离子外,其余为H<sub>2</sub>O。

[0047] 在步骤二中,从第一母液中通过蒸发损失掉的水的质量为17.32g;也就是说,所述第一母液中的水分损失率为4.46%。

[0048] 其余参照实施例1中所述,制备得到食用氯化镁;对本实施例制备得到的食用氯化镁进行了组分分析,结果如表5所示。

[0049] 表5 食用氯化镁分析结果 (以质量百分数计)

物质	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl	NaCl	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
[0050] 含量	99.37%	0.12%	0.47%	0.01%	0.025%

[0051] 从表5可以看出,通过本实施例的制备方法所获得的食用氯化镁中杂质(指钙离子

和硫酸盐)含量远远低于国家标准。

[0052] 根据本实施例的食用氯化镁的制备方法,在一次蒸发的过程中,蒸发终点的温度以及蒸发水量(即水分损失率)的控制较为宽松,避免了现有技术中蒸发终点控制严苛的问题,使得整个制备方法更为简单;同时,通过采用两次蒸发的工艺,也避免了采用单次蒸发造成的母液夹带超标的问题。

[0053] 实施例3

[0054] 在实施例3的描述中,与实施例1的相同之处在此不再赘述,只描述与实施例1的不同之处。实施例3与实施例1的不同之处在于,在步骤一中,取100mL二次水作为溶解水,将500g固矿置于其中并搅拌,当达到溶解-析出平衡后进行过滤,获得第一滤渣和第一滤液,取第一滤液作为第一母液;获得的第一母液的质量为390.03g;本实施例的第一母液的主要离子的含量分析结果如表6所示。

[0055] 表6 第一母液主要离子含量分析结果 (以质量百分数计)

离子	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
含量	9.46%	0.06%	0.15%	0.03%	27.89%	0.07%

[0057] 在第一母液中,除了上述各离子外,其余为H<sub>2</sub>O。

[0058] 在步骤二中,从第一母液中通过蒸发损失掉的水的质量为16g;也就是说,所述第一母液中的水分损失率为4.1%。

[0059] 其余参照实施例1中所述,制备得到食用氯化镁;对本实施例制备得到的食用氯化镁进行了组分分析,结果如表7所示。

[0060] 表7 食用氯化镁分析结果 (以质量百分数计)

物质	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl	NaCl	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
含量	99.3%	0.12%	0.46%	0.012%	0.03%

[0062] 从表7可以看出,通过本实施例的制备方法所获得的食用氯化镁中杂质(指钙离子和硫酸盐)含量远远低于国家标准。

[0063] 根据本实施例的食用氯化镁的制备方法,在一次蒸发的过程中,蒸发终点的温度以及蒸发水量(即水分损失率)的控制较为宽松,避免了现有技术中蒸发终点控制严苛的问题,使得整个制备方法更为简单;同时,通过采用两次蒸发的工艺,也避免了采用单次蒸发造成的母液夹带超标的问题。

[0064] 在上述实施例1-3中,固矿与溶解水的比例分别为3g:1mL、3.5g:1mL和5g:1mL,但本发明并不限制于此,如若继续调大该比例,因各物质在第一母液中已基本达到饱和,因此第一母液中各离子的浓度并不会出现明显的变化,从而同样适用于后续的蒸发温度以及蒸发终点的控制条件。

[0065] 本领域技术人员将理解的是,对于不同组成及含量的液相混合物,其所代表的相点不同,如若想制备获得同一产品,则其工艺条件会不完全相同,甚至会采用完全不同的方法;反之,如若对于代表不同相点的液相混合物,采用相同的工艺,则所获得的产品则完全

不同。也就是说,每一方法及其中各工艺参数的选择,仅适用于与其对应的原料。

[0066] 虽然已经参照特定实施例示出并描述了本发明,但是本领域的技术人员将理解:在不脱离由权利要求及其等同物限定的本发明的精神和范围的情况下,可在此进行形式和细节上的各种变化。