



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103058235 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201310022407. X

(22) 申请日 2013. 01. 22

(73) 专利权人 天津市科密欧化学试剂有限公司
地址 300350 天津市津南区咸水沽镇工业区
兴国路 11 号

(72) 发明人 苏学松

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限
公司 12209

代理人 王来佳

(51) Int. Cl.

C01F 5/40 (2006. 01)

审查员 魏静

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种硫酸镁除钙的方法及高纯硫酸镁

(57) 摘要

本发明涉及一种硫酸镁除钙的方法及高纯硫酸镁,步骤如下:(1)在反应釜中加入水,搅拌条件下加入硫酸镁形成硫酸镁溶液;(2)在硫酸镁溶液中加入氢氟酸,加入的同时进行搅拌;(3)静置,过滤,除去 CaF_2 ;(4)放冷结晶,结晶甩干,获得高纯硫酸镁。本发明提供的方法中涉及的各原料配比范围均为其最合理的配比,以该配比添加的原料所形成的溶液在除杂过滤后可直接形成硫酸镁晶体,剩余的溶液还可以再进行蒸发结晶,不浪费任何原料,最终也没有物料损失。

1. 一种硫酸镁除钙的方法,其特征在于:步骤如下:
 - (1)在反应釜中加入水,搅拌条件下加入硫酸镁形成硫酸镁溶液;
 - (2)在硫酸镁溶液中加入氢氟酸,加入的同时进行搅拌;
 - (3)静置,过滤,除去 CaF_2 ;
 - (4)放冷结晶,结晶甩干,获得高纯硫酸镁;所述加入氢氟酸时与静置时硫酸镁溶液的温度为 $70-80^\circ\text{C}$;
所述水:硫酸镁的重量比为 $1:2-3$;
所述硫酸镁:氢氟酸的重量比为 $80-90:1$;
所述高纯硫酸镁的钙杂质的含量为 $0.0002\%-0.0006\%$,其纯度达到 99.99% 。
 2. 根据权利要求1所述的硫酸镁除钙的方法,其特征在于:所述硫酸镁:氢氟酸的重量比为 $84.6:1$ 。
 3. 根据权利要求1所述的硫酸镁除钙的方法,其特征在于:所述水:硫酸镁的重量比为 $1:2.44$ 。
 4. 根据权利要求1所述的硫酸镁除钙的方法,其特征在于:所述静置时间 $6-8$ 小时。
 5. 根据权利要求1所述的硫酸镁除钙的方法,其特征在于:所述硫酸镁为工业级硫酸镁。

一种硫酸镁除钙的方法及高纯硫酸镁

技术领域

[0001] 本发明属于化学试剂制备方法领域,尤其是一种硫酸镁除钙的方法及高纯硫酸镁。

背景技术

[0002] 硫酸镁,又名硫苦、苦盐、泻利盐、泻盐,分子式 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 相对分子量 246.47 工业硫酸镁一般指 7 水硫酸镁,为白色细小的斜状或斜柱状结晶,无臭、味苦。相对密度 1.68, CAS :10034-99-8。硫酸镁主要用于工业、农业、食品、饲料、医药、肥料等方面,七水硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (大、中、小晶粒主含量在 99.5% 以上),质量指标七水硫酸镁(工业级)质量指标:外观白色颗粒主含量 99.5%min $MgSO_4$ 48.59%min MgO 16.24%min Mg 9.80%min $PH(5W/V\%So1)$ 5-9 铁含量 (Fe) 0.0015%max 氯含量 (Cl) 0.015%max 重金属 (Pb) 0.0008%max 砷含量 (As) 0.0002%max 水不溶物 0.01%max 颗粒大小 (mm) 0.1-1、0.2-3 其中 Ca 为 0.05%。

[0003] 目前高纯硫酸镁一般是由工业级硫酸镁经过纯化获得,工业级硫酸镁中含有众多杂质,如钾盐、钠盐、钙盐等其他金属盐类杂质,在去除这些杂质的过程中,一般杂质相对而言比较容易去除,而由于钙和镁为同族元素,化学性质十分相似,在纯化过程中,杂质钙盐很难从终成品中除去,导致产品中钙含量超标。

[0004] 据检索,发现如下关于硫酸镁的制备方法的专利文献,其中 CN101885498A 公开了一种高纯硫酸镁的制备方法,制备的如下:制备的如下 (1) 高纯氧化镁和硫酸反应将高纯氧化镁放入小白瓷罐中,加蒸馏水将高纯氧化镁搅成糊状,高纯氧化镁与蒸馏水的质量比为 1 : 1,然后将事先配制稀硫酸溶液滴入氧化镁溶液中,剧烈反应且伴有泡沫,待泡沫减少时,停止加酸,静量,过滤得到溶液 A ; (2) 除去杂质,重结晶提纯将溶液 A 用高纯硫酸将 PH 调至 7 ~ 8.5,过滤得溶液 B ; (3) 浓缩结晶得到高纯硫酸镁将溶液 B 倒入玻璃烧杯中,加热浓缩,用硫酸调 PH 5 ~ 6,加热温度 160 ~ 180℃,浓液至相对密度控制在 18 ~ 22Be,将浓缩结晶甩干,移入唐瓷盘中,在电烘箱中低温干燥,干燥温度 40 ~ 55℃,时间 3 ~ 4 小时,得到高纯硫酸镁。

[0005] CN101648722 公开了一种硫酸镁及其制造方法,其化学分子式为 $MgSO_4 \cdot nH_2O$,其中 n 是 0.0 ~ 5.0 之间的任意值,采用如下步骤制造而成:1. 将化工副产硫酸、工业浓硫酸、水和氧化镁粉均匀陆续加入到反应混合器中,进行充分搅拌混合并化学反应,调制成料浆,工业浓硫酸和水的加入量根据化工副产硫酸的浓度而定;控制反应料浆的干稀度及出口处温度;2. 将反应调制好后的料浆进一步反应熟化,并利用自身的反应热将料浆烘干固化,停留固化时间控制在 20 分钟 ~ 90 分钟;3. 将熟化好的物料经整形冷却包装,即成。

[0006] CN102757072A 公开了一种制备七水硫酸镁的工艺,包括下列步骤:(1) 破碎、磨矿:将钾镁肥车间的尾矿或者钾镁肥车间的尾矿选矿精矿破碎,然后进行磨矿,磨矿后,矿石粒度为 $\phi 2mm$ 的质量含量为 50% ~ 80%;(2) 热熔:将步骤 (1) 所得破碎磨矿后的矿石与来自泻痢盐田的饱和卤水以及淡水按照矿石 : 卤水 : 淡水质量比 = 1 : 0 ~ 0.4 : 1 ~ 3 的比例加入热熔槽,在搅拌下加热到 50 ~ 90℃,过滤,滤渣排至钾混盐盐田,滤液送入结

晶工序；(3) 结晶：将步骤 (2) 所得热滤液送至结晶器中，按照淡水：滤液质量比 = 0.01 ~ 0.05 : 1 的比例加入 76 ~ 85℃ 的淡水，在结晶器内搅拌 10 ~ 30 小时，然后降温至 10 ~ 30℃，得料浆；(4) 离心分离：将步骤 (3) 所得料浆导入离心机离心分离，得到滤饼，滤液返回泻痢盐田；(5) 滤饼洗涤干燥：将步骤 (4) 所得滤饼按照滤饼：洗涤剂七水硫酸镁饱和母液质量比 = 1 : 0.1 ~ 0.3 的比例进行洗涤，过滤，滤液返回作为洗涤剂重复利用 3 次后送入泻痢盐田，滤饼在 40 ~ 50℃ 干燥 2 ~ 4 小时，即得七水硫酸镁产品。

[0007] CN102631697A 公开了一种硫酸镁干片的制备及检验方法，它是医用材料作为载体，浸透硫酸镁溶液的医用材料经 60℃—100℃ 干燥，控制硫酸镁干片中的水分 ≤ 10%；每 10 平方厘米硫酸镁干片中的硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 含量在 0.25g-0.50g/±0.07 使用时加水至湿润至不滴水状态。（每 10 平方厘米加水约 1mL）。本发明公开的硫酸镁干片质量检测方法对硫酸镁干片成品的质量控制更为有效，方法精密、稳定性、重复性均较高。能有效控制产品的质量，确保产品质量的稳定一致，从而保证产品的安全有效。

[0008] 上述专利文献涉及的方法没有从根本排除硫酸镁中钙盐杂质，不能解决钙杂质的问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处，提供一种除钙效果好、工艺简单、反应条件温和的硫酸镁除钙的方法。

[0010] 本发明还提供一种高纯硫酸镁，其钙杂质的含量仅为 0.00038% 左右。

[0011] 本发明实现目的的技术方案如下：

[0012] 一种硫酸镁除钙的方法，步骤如下：

[0013] (1) 在反应釜中加入水，搅拌条件下加入硫酸镁形成硫酸镁溶液；

[0014] (2) 在硫酸镁溶液中加入氢氟酸，加入的同时进行搅拌；

[0015] (3) 静置，过滤，除去 CaF_2 ；

[0016] (4) 放冷结晶，结晶甩干，获得高纯硫酸镁。

[0017] 而且，所述水：硫酸镁的重量比为 1 : 2-3。

[0018] 而且，所述水：硫酸镁的重量比为 1 : 2.44。

[0019] 而且，所述硫酸镁：氢氟酸的重量比为 80-90:1，最佳为 84.6:1。

[0020] 而且，所述静置时间 6-8 小时。

[0021] 而且，所述高纯硫酸镁的钙杂质的含量为 0.0002%-0.0006%，其纯度达到 99.99%。

[0022] 而且，所述硫酸镁为工业级硫酸镁。

[0023] 而且，所述加入氢氟酸时与静置时硫酸镁溶液的温度为 70-80℃。

[0024] 一种高纯硫酸镁，钙杂质的含量为 0.0002%-0.0006%。

[0025] 而且，其纯度为 99.99%。

[0026] 本发明的优点和积极效果如下：

[0027] 1、本发明的方法在充分分析了硫酸镁中各种杂质的理化性质之后，选择不同的酸试剂对其进行除杂实验，通过分析镁盐与杂质盐尤其是钙盐在成盐时的平衡常数（溶度积 K_{SP} ），获得一种效果最好、用量最少的除钙的试剂氢氟酸，经过本方法除钙后，成品硫酸镁的钙杂质的含量仅为 0.00038%，满足特殊行业的要求，提高了硫酸镁的附加值。

[0028] 2、本发明提供的高纯硫酸镁其钙杂质的含量仅为 0.0003%-0.0005%，纯度达到 99.99%，其中硫酸镁其他杂质含量最多参照工业级硫酸镁杂质含量，或者比工业级硫酸镁杂质的更少，从根本上提高了硫酸镁的品质，扩大了硫酸镁的使用范围。

[0029] 3、本发明提供的方法中涉及的各原料配比范围均为其最合理的配比，以该配比添加的原料所形成的溶液在除杂过滤后可直接形成硫酸镁晶体，剩余的溶液还可以再进行蒸发结晶，不浪费任何原料，最终也没有物料损失。

[0030] 4、本发明的方法是一种工业化规模的生产方法，步骤简单，反应条件温和，无三废排放，绿色环保，符合节能减排的要求。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例，下述实施例是说明性的，不是限定性的，不能以下述实施例来限定本发明的保护范围。

[0032] 本发明体积的百分比没有特殊说明均为重量百分比，所用原料均为市售。

[0033] 一种高纯硫酸镁(七水硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$)，其中钙杂质的含量为 0.0003%-0.0005%，其纯度达到 99.99%，其他杂质含量最多参照工业级硫酸镁杂质含量，或者比工业级硫酸镁杂质的更少，因为其他杂质的去除方法相对比较简单，本领域技术人员可以按照现有技术来进行选择性除去。

[0034] 实施案例

[0035] 一种硫酸镁除钙的方法，步骤如下：

[0036] (1)在反应釜中加入 450kg 水，搅拌条件下加入工业级硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)1100kg，使其充分溶解，形成硫酸镁溶液，在搅拌溶解同时也可升温至 70-80℃，加快硫酸镁的溶解速率；

[0037] (2)在硫酸镁溶液中加入 40wt% 的氢氟酸 30ml，加入的同时进行搅拌，加入完成后再持续搅拌 0.5 小时，加入时氢氟酸时溶液温度需保持在 70-80℃ 之间；加入氢氟酸后，氢氟酸会与溶液中的 Ca 等其他杂质形成沉淀，过滤将其除去；其他金属离子也会一并除去，由于溶度积 KSP 的差异，氟化钙更容易形成沉淀而被除掉，因此，能够将 Ca 除去。

[0038] (3)保持 70-80℃，静置时间 6-8 小时，静置时间可以调节，最佳时间是静置 6 小时；

[0039] (4)静置结束后，过滤，过滤采用 3 层滤纸，过滤除去 CaF_2 ；

[0040] (5)过滤后放冷结晶，结晶甩干，获得高纯硫酸镁；

[0041] (6)最后对获得硫酸镁进行指标检验，其纯度达到 99.99%，其中钙杂质的含量为 0.00040%。