

国外芒硝资源及其开发利用

曹兆汉

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 在整个化学工业历史中, 硫酸钠曾占有重要的地位. 由于它是一种天然盐资源和作为许多化学加工副产品的来源丰富, 使其价格低廉. 在一定的条件下, 它曾作为碱(Na_2O)和硫的来源, 但这些用途都需消耗高的能源.

在二十世纪初期, 由于硫酸盐纸浆法的开发和商业化, 使硫酸钠出现新的用途. 二次世界大战以来, 利用它的化学惰性和低价, 导致它作为家用洗涤剂的填料. 自 80 年代以来, 由于以上工业中采用了先进的工艺以及经济和环保上的诸因素, 使硫酸钠用量逐年降低. 这种下降趋势将持续到 90 年代, 除非开发耗量大的新用途. 其中最具有远景的是利用电渗析法使硫酸钠转化为硫酸和苛性碱. 该法已进入中试阶段, 并预期具有商业化的潜力. 无论天然的或副产品的加工工艺, 都采用同样的基本原理以获得畅销的硫酸钠. 几乎所有的生产者, 都将这种原料结晶成芒硝, 使其纯化, 然后用熔融或完全脱水将芒硝转化成无水物, 后者即可在有关工业中应用或进行再加工.

本文综述芒硝和硫酸钠资源的开发历程、地球化学、储量、脱水、再加工、用途和展望等方面, 并着重于脱水和电渗析技术以及其他再加工.

关键词 综述 芒硝 硫酸钠

前 言^[1~9]

1658 年 Р. глаубер 报道了利用氯化钠和硫酸相互反应而形成的残留物称之为芒硝. 1767 年将芒硝命名为 Глаубер 盐, 即格劳伯盐. 它是由德国 Фридрихсхалл 镇的天然卤水中析出的结晶. 此后芒硝陆续在地球的不同陆地上的卤水中被发现.

在整个化学工业的一段历史中, 硫酸钠曾有过重要的地位. 前苏联曾于 1864 年建立了一座以天然芒硝为原料, 以路布兰法生产纯碱的工厂, 并在不久后提出联合生产纯碱和硫酸铵的工艺流程. 80 年代初期到中期, 不少国家曾试图利用硫酸钠制备氢氧化钠、硫酸、硫酸钾、硫化钠、硅酸钠、铬酸钠等产品. 其中有的已进行工业生产, 有的处于小试和中试阶段. 后来由于利用其它原料更为经济, 除硫酸钾、硫化钠、硅酸钠等少数产品仍在不同规模上继续生产外, 其他产品基本上都已被淘汰.

本世纪初由于硫酸盐纸浆法在造纸工业中获得了应用和洗涤剂生产的不断发展, 硫酸钠在工业中的用量大为增加. 例如, 70 年代中期, 美国的硫酸钠用量中, 造纸工业占 67%, 洗涤剂占 26%, 玻璃和其他工业占 6%. 以后由于纸浆制备的工艺不断得到改进, 硫酸钠在造纸工业中的用量逐渐下降, 而洗涤剂工业中的用量却不断增加. 1990 年西班牙生产的硫酸钠, 用于洗涤剂占 80%, 纸浆仅占 15%, 玻璃占 5% 和少量用于纺织工业. 90 年代初, 美国在洗涤剂的肥

皂生产中硫酸钠用量最大. 总的看来, 70 年代未开发新的用途来扩大硫酸钠市场. 80 年代有关国家曾对硫酸钠的用途进行了大量研究工作. 其中主要有, 电渗析法制取硫酸和氢氧化钠; 添加有机溶剂法制取纯碱; 结晶和煅烧从工业废液中制取高纯硫酸钠以及利用其高结晶热作为能源储存的一种方法等. 其中电渗析法制取酸碱已进行中试并正在应用于纺织工业.

国外硫酸钠矿储量最大的是前苏联、美国和日本, 而其生产能力与需求量接近同一水平. 它们各自年产量都超过 100 万吨. 其次是加拿大、西班牙、墨西哥、阿根廷、土耳其、伊朗和印度等国. 1975 年西方工业国家硫酸钠的总产量为 450 万吨左右. 其中利用天然原料生产的约为 150 万吨, 其他则为有关工业生产的副产品, 即人造原料, 90 年代初的产量与 70 年代相近. 目前西班牙的硫酸钠总产量约为 40 万吨, 可以完全满足欧洲的需求量. 美国的硫酸钠年产量由 1985 年的 86 万吨下降到 1991 年的 69 万吨. 下降的主要原因是, 洗涤剂、纸浆和造纸工业中工艺过程的不断改进, 从而减少硫酸钠的用量, 其次是本国的经济不景气以及出口量大于进口量等. 但在纺织工业中的用量却有所增加.

总的看来, 由于洗涤剂、纸浆和造纸工业中消耗量的减少, 导致世界上硫酸钠产量的需求量的降低. 今后只有开拓硫酸钠的新用途, 才能改变这种趋势.

芒硝的地球化学^[1,7,10]

天然来源的硫酸钠, 主要可分为两类: (1) 含有适当比例的硫酸镁和氯化钠的盐溶液, 当其温度低于 0℃ 时将析出芒硝, 而大部分的镁则以氯化镁形式存留于溶液中. 德国利用这种过程大规模生产硫酸钠; (2) 来自地壳中硫酸钠沉积物, 它们以芒硝、无水芒硝、碳酸芒硝 ($9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$) 和碳酸钠矾 ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) 形式存在于沉积物中. 而主要赋存的形式是芒硝. 美国西尔斯湖盐类沉积中就含有碳酸芒硝和碳酸钠矾.

天然产出的硫酸钠具有不同的水合状态. 这可能是由于饱和溶液中低于 32.4℃ 时将形成芒硝结晶, 但在高于 33℃ 时, 就会析出无水物或一水物.

所有应用于工业的硫酸钠沉积都来自封闭盆地内表面水体聚集和蒸发作用. 这些沉积物都列入蒸发盐沉积的主要分类中. 它们可进一步分为两种类型: (1) 在盐湖或干盐湖内部或下面, 以芒硝结晶矿床或卤水形式而赋存; (2) 以无水芒硝和伴生矿物类形式赋存.

第一种类型包括世界上的主要矿床, 其中有加拿大西部、美国大盐湖和前苏联卡拉博加兹海湾的巨大芒硝沉积, 以及美国西部和新墨西哥的卤水矿床. 据估计, 每年由里海海水带入卡拉博加兹海湾的硫酸钠可达 250 万吨.

属第二种类型的工业矿床是相当稀少的.

在自然界利用蒸发和冷却作用将促使硫酸钠产生沉积. 在冰点以下, 冰不仅减少溶液中的有效水, 而且降低体系的盐类溶解度, 从而使硫酸钠以芒硝形式析出. 这种自然现象可用来解释加拿大和苏联碱湖中晶状硫酸钠间歇矿床的聚积, 并在冬季进行开采. 在较暖的气候中, 蒸发是硫酸钠析出的主要因素. 不透水的粘土或粉砂, 在形成硫酸钠晶状矿床过程中, 有助于保存一部分间歇矿床以防止再溶解.

近年来, 一些研究工作者认为, 某些硫酸钠矿床是来源于岩石和沉积物的分解. 例如, 膨润土中含有的硫酸盐类以及来自硫酸盐埋藏矿床的淋滤.

通过加拿大西部矿床的多方面研究以后, 认为, 其中硫酸钠有四种可能的来源: (1) 下伏的砂和页岩类, 它们含有少量碱类和互层的火山灰. 后者含有大量的这些盐类; (2) 在下伏地层中

的原生水;(3)在沉积物或附近泉水中;(4)含有膨润土的冰川漂流物的表面沉积. Cole 断定,硫酸钠的大部分来源是含有可溶性硫酸盐形式存在的膨润土中的盐类. 这些盐类本身在无排水湖盆中被浓缩和沉积. 多数硫酸钠矿床是若干种硫酸钠矿物和岩盐、石膏和泻利盐等杂质的混合物.

在许多含盐较多但已干涸的盐湖中,发现有已经形成的湖底根生矿体的白钠镁矾. 在某些矿床中会形成钙芒硝盐层,而且在某些盐湖湖底沉积中也含有钙芒硝的盐份. 当钙芒硝与水作用时,将被分解,生成的硫酸钠溶于水,而硫酸钙则以不溶物形式沉淀下来.

硫酸钠资源的分布、矿种和储量^[1,8,11]

硫酸钠的天然资源主要分布于地球上的干旱地区,而且大部分在北半球. 其中有前苏联的卡拉博加兹海湾、库楚克湖、英捷尔湖和其他盐湖地区的湖水和地下卤水;美国的大盐湖和西尔斯湖;智利的阿塔卡玛湖;拥有芒硝以及芒硝和无水芒硝沉积的有美国内华达、新墨西哥、得克萨斯和加利福尼亚等州;加拿大的萨斯喀彻温和阿尔伯达省的卤水、芒硝和无水芒硝沉积;在欧洲,以芒硝和无水芒硝形式赋存的资源仅为西班牙和意大利,前东、西德在综合利用化学矿物时产生的硫酸钠;在亚洲,印度拥有一系列的地表和地下卤水以及盐类资源中的硫酸钠.

部分浓缩卤水和地下浸提卤水具有多组分的特点,这将导致加工的复杂化. 在大多数的情况下,都在综合加工天然卤水和盐类沉积过程中获得硫酸钠产品. 天然硫酸钠的蕴藏形式主要取决于当地的气温. 在寒冷地区,如加拿大和前苏联出现芒硝沉积,在较温暖的地区,如南美、印度、墨西哥和美国西部则蕴藏有无水芒硝沉积. 其它地区的蒸发盐中,硫酸钠与其它盐类一起以复合矿形式出现. 表 1 中列出最常见的硫酸钠矿物.

表 1 常见的一些含硫酸钠矿物

矿物名称	化学式
钾芒硝 (Glaserite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$
白钠镁矾 (Astrakanite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
碳酸钠矾 (Burkeite)	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
钙芒硝 (Glaubelite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
碳酸芒硝 (Hanksite)	$9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$
钠镁矾 (Loewite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
杂芒硝 (Tychite)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{MgCO}_3$
无水钠镁矾 (Vanthoffite)	$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$

前苏联是全世界硫酸钠储量最大的国家. 其中卡拉博加兹海湾卤水中即有 20 多亿吨,库丘克湖底板层中亦有数亿吨. 其次是美国的西尔斯湖 4 亿吨,大盐湖 3 亿吨. 加拿大萨斯喀彻温有 2 亿吨. 其他不同地区亦拥有不同数量的储量.

芒硝的脱水^[1,2,4,7-10,12-22]

作为化工原料用的芒硝,基本上都需要将它脱水成无水芒硝(称硫酸钠)才能应用于纸浆和洗涤剂的生产,以及进一步加工成其他产品. 因此,各国按工业级要求的纯度和性质以及当地的工业条件,提出多种脱水方法. 其中已获得普遍应用的有:熔融—蒸发;熔融—盐析;浸没燃烧;多效蒸发;转炉;挥发性溶剂;盐析和天然风化等方法. 此外,由于采用芒硝原料组成和脱

水设备的多样性,亦导致同一方法上的一些差异.

所有采用的方法都基于芒硝所具有的以下特性:(1)将其加热至 32.4℃时便开始熔化并分解成硫酸钠固相(占 35.8%)和它的饱和溶液. 提高温度将降低硫酸钠的溶解度,从而增加固相硫酸钠的产率;(2)当有氯化钠、硫酸镁、甲醇、氨、乙醇等其他物质存在时,将改变芒硝的异元熔融点,从而降低了硫酸钠的溶解度.

仅使用熔融法使芒硝脱水,原料的利用率不高. 每生产 1 吨硫酸钠,实际上要消耗 4.5 吨芒硝,大部分硫酸钠在母液中流失. 因此,在目前生产中,在熔融后还要配合使用其他方法(包括盐析、蒸发和冷却等)使硫酸钠从母液中析出. 图 1 表示天然芒硝和有关硫酸钠溶液脱水方法的略图.

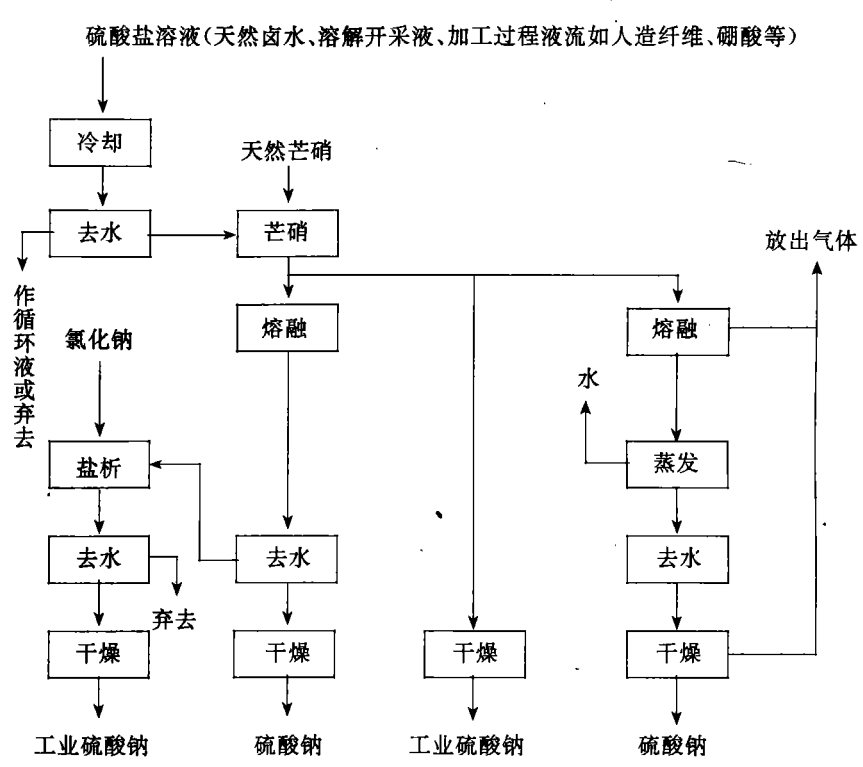


图1 天然芒硝和有关含硫酸钠溶液脱水方法的略图

1922 年加拿大首先获得熔融—盐析法的专利. 东部德国用该法从综合加工硬盐过程中排出的废液内所得的芒硝生产硫酸钠. 以后亦应用于从美国西尔斯湖和大盐湖卤水以及墨西哥盐沉积中的芒硝脱水. 目前东部德国、西尔斯湖、大盐湖的硫酸钠年产量分别为 30 万、40 万和 15 万吨. 产品纯度可达 99.5%. 图 2 为用氯化钠作盐析剂的熔融—盐析法工艺流程图.

德国台尔曼的企业中采用此法的理论消耗系数(以 1 吨硫酸钠计)是:食盐 0.65 吨,蒸汽 0.88 吨,电 36 度和标准燃料 0.015 吨.

前苏联卡拉博加兹硫酸盐企业,采用此法将含有镁和氯离子的芒硝加工成硫酸钠.

印度的盐和海洋化学制品研究所利用苦卤在盐田中进一步蒸发浓缩使析出 Sels 混合盐 (含 28% MgSO_4 , 39.5% NaCl , 2.9% MgCl_2 和 2.4% KCl). 然后将其溶解, 冷却 (-5°C), 使析出芒硝. 再用此法制取工业级硫酸钠, 总收率为 67%. 母液送往工厂回收其中的氯化钾. 据称该法适用于较小规模的工业生产并提出原材料的消耗定额和技术经济指标.

前苏联另外还利用熔融—蒸发法将卡拉博加兹海湾生产的芒硝脱水, 熔融温度为 $75\sim 85^\circ\text{C}$, 可析出 40% 的硫酸盐并产生含 15% 的硫酸钠固相悬浮体. 分离出其中硫酸钠后的母液, 在二级强制循环蒸发器中进行浓缩并使其中固相硫酸钠的浓度保持在 20% 左右. 然后将该悬浮体送去过滤, 并将所得湿硫酸钠进行干燥. 提出了过程中的物料平衡数据和最大限度地利用热能和减少其损失的蒸发器结构的蒸发流程. 工艺流程见图 3.

美国 Stauffer 化学公司利用西尔斯湖下层卤水制取碳酸氢钠和四硼酸钠后的母液所产生的芒硝即用该法进行脱水. 硫酸钠的年产量为 10 万吨.

该法存在的问题是, 由于硫酸钠在大于 32.4°C 的溶液中时具有逆溶解度, 它将在蒸发器加热面上析出而导致结壳, 从而降低了传热系数, 减少了生产能力. 克服的办法是减少加热面

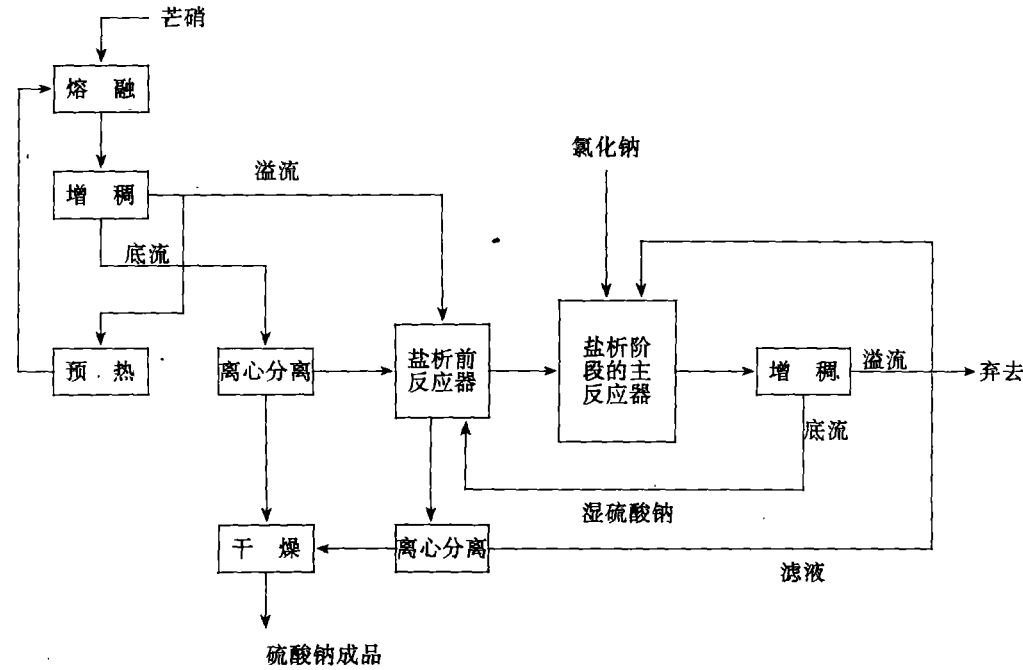


图2 熔融—盐析法脱水的工艺流程图

的粗糙度, 控制悬浮体中固相硫酸钠含量在 $10\sim 15\%$ 并强制循环. 但以上措施仍未能完全消除结壳问题. 因此, 加拿大有关工厂, 将分离熔融时析出硫酸钠后的母液冷却, 使再次析出芒硝, 弃去分离芒硝后的母液, 从而可除去杂质获得高纯度的硫酸钠产品. 前苏联是将母液送往盐田, 经自然冷却使析出芒硝, 然后将其返回脱水工厂.

目前已基本上不使用芒硝与加热面直接接触的蒸发设备. 美国得克萨斯州 Monhans 工厂采用浸没燃烧法, 使溶液直接与热炉气接触, 基本上消除结壳现象, 可将热效率提高到 90% 左

右. 浸没燃烧器中进入热气体的温度为700~900℃, 出口温度为65~75℃. 蒸发浓缩后所得悬浮体中含5~7%固相硫酸钠, 经增稠后, 底流中含70%固相, 部分溢流可用来熔化芒硝. 使用该设备可制得纯度为99.3~99.9%的硫酸钠产品. 工艺流程见图4. 加拿大萨斯喀彻温矿物公司亦用此法生产硫酸钠.

在利用挥发性溶剂参与下进行芒硝脱水方面, 早在1918年德国首先研究使用了甲醇有机溶剂作脱水剂. 经过20~30年对工艺进行了不断的改进, 前东德钾盐研究所提出了一个称之为“Somet”法的工艺流程并为斯塔斯富特机械与装置工业技术公司所具体化. 该法先用甲醇蒸汽加热芒硝使其熔化. 将所得悬浮体送入结晶器, 加入甲醇使硫酸钠从溶液中析出. 将所得晶浆沉降、过滤并用热水漂洗后, 即得硫酸钠产品. 沉降器中的清液, 一部分送去蒸馏, 回收其中的甲醇, 一部分送往熔化器. 工艺流程见图5.

该法每制取1吨硫酸钠(回收率为95%)的消耗定额是: 芒硝(含43% Na_2SO_4) 2.45吨; 蒸汽0.985吨(蒸馏甲醇用); 甲醇1.8公斤; 热水和冷却水各为9米³($\Delta T 40^\circ\text{C}$); 电40度; 废

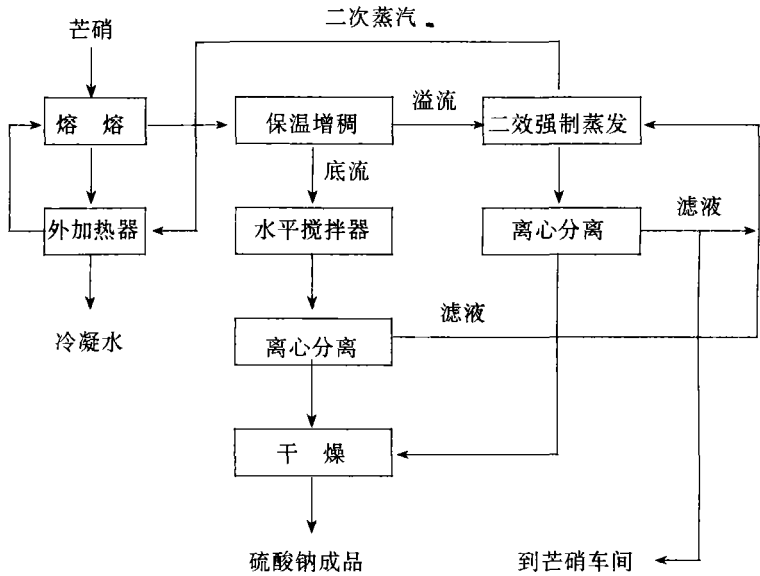


图3 熔融—蒸发法的脱水工艺流程图

水2.435吨(含盐量为2%)。

该法的优点是: 硫酸钠结晶颗粒大, 能耗低(与溶融—蒸发法比较), 产品收率和纯度高, 可用低品位的原料, 适应性强. 但与氯化钠盐析法相比, 在能耗上无优点, 但可提高产品的质量. 近年来, 保加利亚对该法曾作了一系列的研究工作. 加拿大哥伦比亚大学在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ 体系中研究用甲醇盐析出硫酸钠结晶的成核和增长速率.

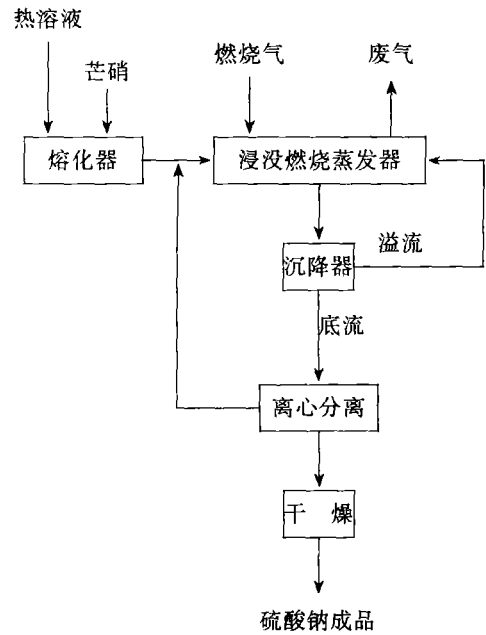
法国曾用甲醇从含氯化钠和硫酸镁的溶液中获得硫酸钠. 过程中无芒硝中间产物. 这是利用水—甲醇溶液中能提高氯化镁溶解度的原理. 分离硫酸钠后的氯化镁—甲醇母液经蒸馏回收甲醇后返回流程中.

50年代初苏联提出用氨法脱水,在温度为60℃时,用回收的氨—水蒸汽混合物同10℃时的芒硝作用而析出硫酸钠.其产率可达90~95%并无需加热或冷却其中的反应物料.曾利用西伯利亚的芒硝盐层底部中含有5~15%杂质(主要是氯化钠和不溶物)的芒硝用该法生产硫酸钠.

在利用烟道气干燥脱水方面,一般都采用转筒干燥机来完成.为了防止在机壁上产生熔融芒硝的结疤,应将卸出的部分硫酸钠与进料芒硝混合.该工艺称为返料干燥法.该法需耗大量金属制造的干燥机和输送机械以及大量能源和燃料.每制取1吨硫酸钠需耗250公斤燃料(7000大卡/公斤)和40度以上的电能.

在内部加热的转筒干燥机中脱水时,如将芒硝置于已干燥的硫酸钠上,则可进行无返料的脱水,其强度可提高一倍左右.

一种在技术上较先进,并在经济上有利的脱水过程,是在流化床中进行.前苏联卡拉博加兹硫酸盐联合工厂,使用的是外部带有重油燃烧室的流化床干燥机.其生产能力为6吨硫酸钠/小时.与返料法转筒干燥机相比,可使能耗减少25~30%,节约1/5~1/7的金属材料,同时生产场地可缩减1/2~1/3.



加拿大萨斯喀彻温大学将硫酸钠溶液在小型流化床中,于140℃下进行脱水.试验结果表明,它具有下列优点:可一步干燥产品;粒度相当均匀并易于控制;可在低温(140℃)下进行干燥;热效率高;设备移动方便和可省去芒硝结晶的大型储池等.

芒硝亦可在自然条件下进行脱水.但只有在芒硝水蒸汽压力高于周围水蒸汽压力时才能实现.压差愈大、脱水的速度愈快,称之为风化作用.利用这种作用,既可得到完全脱水的硫酸钠(含92~98% Na_2SO_4),又可制得部分脱水(含20~30%水分)的产品.后者可用工厂法进一步脱水.风化作用的主要缺点是:由于括风而造成大量产品的损失;产品将被泥砂所污染.此外,还带有季节性,并和气候条件有关,需要繁重的体力劳动和庞大的场地.但节省能源却是其主要优点.

夏季可在滩田里脱水,此时的脱水过程是在含氯化钠盐水层下面进行的.苏联库伦达草原和其他地区的一些盐湖就是采用该法在自然条件下进行芒硝的脱水.此法的缺点是产品中夹杂有氯化钠和某些镁盐.

硫酸钠的再加工^[2,5,7,9,10]

目前仍在工业上大规模生产的硫酸钠再加工产品是硫酸钾.所采用的方法是利用硫酸钠

与氯化钾在水溶液中反应,先产生钾芒硝中间产品.后者再与氯化钾反应,即可析出硫酸钾.硫酸钾料浆经过滤、干燥后即得高纯度的硫酸钾产品.该法为了除去母液中的氯化钠,每制取1吨成品需蒸发5吨左右的水,这是能耗大的一种方法.但在需要氯化钾产品的地区,在经济上仍是有利可图的.

该法(称转化法)在60年代已应用于硫酸钾的生产.苏联用该法于1984年在索里戈尔斯克建成了年产5万吨硫酸钾工厂.其原料硫酸钠是来自脂肪酸生产厂.加拿大萨斯喀彻温钾盐公司计划采用同样的方法首先在Cory建立一座较小的、年产3万吨的硫酸钾工厂.然后再在Quill湖上建立一座年产30万吨硫酸钾的大规模工厂.第一个工厂,使用冷却结晶芒硝和蒸发去氯化钠的工艺;过程中钾的理论收率可达73%,而硫酸根收率却降低到78%.该法适用于有盐碱滩的地区.工厂中过剩的母液可排放于其中.

最近德国Messo化学工程公司开发出一种新的转化法.该法改进之处在于利用硫酸钠与氯化钾产生钾芒硝后的母液,再用过程中析出的芒硝进行第二次转化,得二次钾芒硝.分离固相后母液经冷却使析出芒硝,同时将母液部分脱水.分离芒硝后母液经蒸发去水,先析出氯化钠,母液再经冷却,使析出氯化钾.母液返回第一级转化阶段.工艺流程见图6.

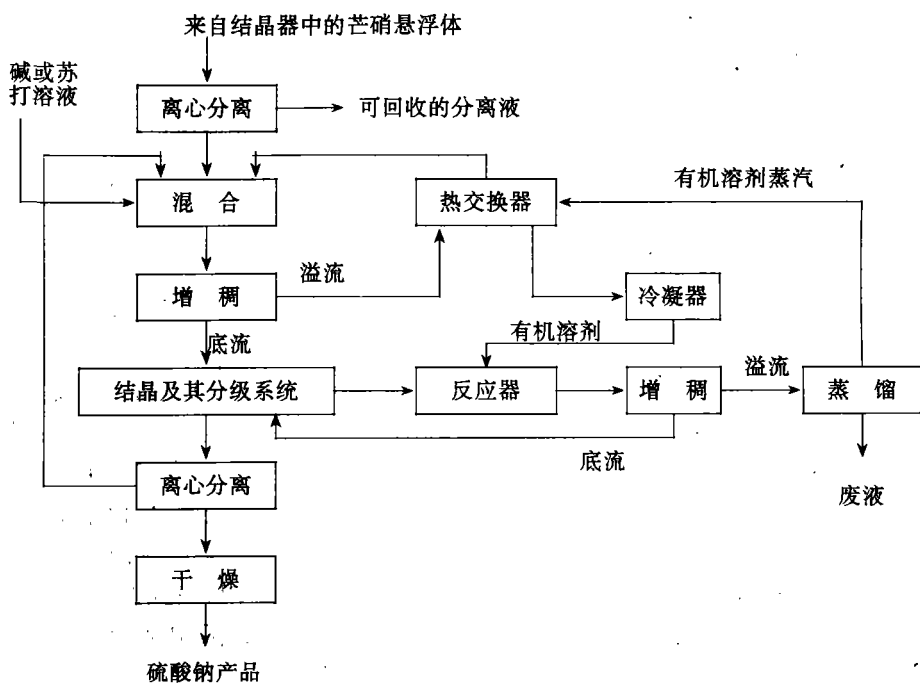


图5 Somet法制取硫酸钠的工艺流程图

该法中试厂中钾芒硝的形成与其分解成硫酸钾过程都在连续式、相似于DTB结晶器中进行.结晶器的容积为400立升.该法可使每吨硫酸钾产品所蒸发的水量由老法的5吨减少到2.2吨.原料硫酸钠和氯化钾的消耗量都为0.8吨,副产0.6吨氯化钠.如母液不加利用,则需1吨硫酸钠和1.2吨氯化钾.母液排放量为2.8吨.该法如建在有条件修筑盐田的地区,则可利用自然蒸发去水,从而可大幅度降低能耗.利用电渗析法加工硫酸钠溶液使转化为硫酸和氢氧化钠的开发研究,80年代在美国、苏联和德国已进行了大量的工作.其中美国Allied-Signal

公司的 Aquatech 系统正在工业规模利用双极膜电渗析技术. 在低能耗基础上, 采用双室或三室电渗析器将人造丝工厂排出废液中的硫酸钠转化成酸和碱. 后者用于溶解纤维素. 前者带有硫酸钠, 返回纺丝浴中使过程强化. 本法的核心是双极膜. 在工业生产中所用的电渗析器单体可多达 200 只. 图 7 和图 8 分别表示本法的机制和工艺流程. 表 2 表示本技术在一般硫酸钠转化应用中的技术经济估算.

表 2 利用 Aquatech 膜技术转化硫酸钠的生产费用摘要

项 目	二室槽	三室槽
槽的维护	360,000	612,000
电量(按每度为 5 美分计)	730,000	850,000
其它维护	150,000	180,000
劳动力和管理	140,000	160,000
10%的折旧	370,000	520,000
2%的纳税和保险费	74,000	104,000
总的生产费用	1,824,000	2,426,000
产品赊购额:		
每吨 NaOH 以 250 美元计	2,5000,000	2,5000,000
每吨 H ₂ SO ₄ 以 80 美元计	980,000	980,000
总的赊购额(Credits)	3,480,000	3,480,000
利润	1,656,000	1,054,000
投资利润率(ROI)	45%	20%

估算基础: 10,000 吨/年 NaOH, 12,250 吨/年 H₂SO₄, 8000 小时/年; 电渗析槽组件的寿命为 2 年; 电渗析槽投资限值: 3.7×10^6 美元(二室槽)和 5.2×10^6 美元(三室槽); (1986 年 1 月份价格; 所有费用按美元/年计)

从表 2 中可以看出, 二室槽的技术经济指标优于三室. 但从控制污染角度考虑, 则可明显地改变三室槽的经济性. 这是由于三室槽能处理十分稀的(4~10%)硫酸钠溶液. 此外, 当与水回收工序相结合时, 可以完全消除废水的排放问题.

该公司认为它所采用的技术具有如下优点: 可在适度的温度(25~50℃)下进行; 无腐蚀问题; 不存在氧化—还原反应(除电极外); 部件的结构使该法有吸引力; 体积小易于改型; 能耗低; 效益好, 它与热法和电解法相比, 投资与生产成本都较低. 美国纸浆工厂正在考虑采用该公司技术循环利用排放液中的硫酸钠并使其转化为酸和碱.

苏联在 80 年代曾利用电渗析法在中试规模将工业废液中的硫酸钠转化为酸和碱. 工艺过程分两步进行. 第一步在多室电渗析槽中将含 20~40g/l 的硫酸钠的工业废液浓缩到 260~360g/l. 第二步将浓缩液在竖式三室电渗析器中, 以铝为阳极, 不锈钢为阴极. 以 MAL-81-1 磺酸型阳离子交换膜和 MAL-81-2 季铵型阴离子交换膜于 30~40℃ 下将其转化为酸和碱. 试验结果表明, 当电流密度为 700A/m² 下, 可得到 17~19% 浓度的酸和碱. 碱的电流效率为 77%, 酸为 65%. 产品中的硫酸钠含量低于 0.1~1.0%.

Е. П. Дроздецкая 等认为, 该法与现有方法相比, 具有如下优点: 消除了笨重而又费力的产品净化过程, 可直接制得纯净和高浓度的酸碱产品; 可高效率地利用硫酸钠(90~100%); 使用更合适的电极和膜时, 可提高过程的电流效率, 其中酸可达 74%, 碱可达 94%. 因此可认为, 该法可推广应用于企业中. 后者能产生硫酸钠副产品或排放出含有硫酸钠的废液. 例如人造丝、合成去垢剂和氧化镁等工厂, 并能有利可图.

80 年代末 S. Sridhar 提出用三室电渗析器浓缩三室槽中间室排出的稀硫酸钠溶液, 后者再返回三室作为原料液. 工艺流程示意图见图 9.

80 年代中期, 苏联门捷列耶夫化学工业研究所开发出一个用硫酸钠制取碳酸钠的新方

法. 他们用 $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ 代替 NH_3 , 使过程中钠的收率由 70% 提高到 95%. 其主要反应是: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2(\text{CH}_2)_6\text{NH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + [(\text{CH}_2)\text{NH}_2]_2\text{SO}_4$. 形成的硫酸化亚甲基胺, 在有

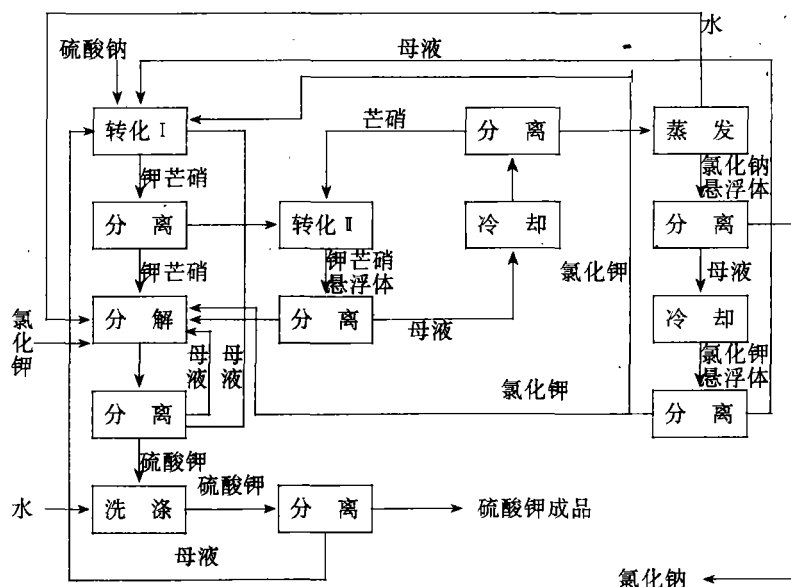


图6 Messo的无排出液硫酸钾制备法工艺流程图

机溶剂三氯乙烯和氨水的存在下加以再生. 据称, 这是一个经济合理的方法. 但到目前为止, 尚未见到该法进一步的研究资料.

硫酸钠的应用、销售和展望^[1,2,4,5;7,9]

硫酸钠一般以四种商品形式出售:无水硫酸钠,工业级硫酸钠(称盐饼),十水硫酸钠(称格劳伯盐即芒硝)和硫酸氢钠(称硝饼,其中含有若干硫酸氢盐和硝酸盐,是一种粗制硫酸钠).前二者为主要商品.芒硝在1960年以后,其销售量已降低,只作为一种特殊产品.硫酸氢钠,虽然用途多,但用量少,亦作为一种特殊化学制品.

由于硫酸钠在低温时具有惰性而在高温时却具有活性,因此,在工业上获得了应用.为应用它在低温时的惰性,使它成为家用洗涤剂中的主要组分,其含量可高达 75%.它作为稀释剂,增加清洁作用,并由于它的洁白和粒度适中,用来改善产品质量.在染料工业中,它和硫酸氢钠一起用于稀释或标定染料并可调节 pH.此外还可用作家畜的饲料.以芒硝形式存在的硫酸钠,可用于纤维素—海绵 (Cellulose—Sponges) 的制造,并可作为水泥和灰浆的固化剂以及在金属冶炼中作为一种助剂.但这些用途中的用量并不多.

由于它在高温时具有活性,可应用于造纸和玻璃工业.例如高温时,在黑液炉中,由于硫酸钠的分解,使它能独特地应用于纸浆的加工.在玻璃工业中,它能加速熔化过程,减少碱性气泡和形成晶种的倾向.与使用碳酸钠相比,它可提供廉价的来源.此外它还可以改善石英玻璃的起泡和加工性质.

近年来,由于重视太阳能的利用,芒硝具有高的结晶热,对它作为能源的储存作用,已引起人们的重视.但由于用量过大,未能导致商业化的开发.曾提出用熔融的硫酸钠作为电能在高

峰值时的聚积和储存,亦未能商业化。

在化学工业中亦需要大量的硫酸钠作为制造硫化钠、群青、硅酸钠和其它产品的原料。也曾研究过用它来制造硫酸、硫、碳酸钠、氢氧化钠、硫酸铵以及其他产品制备的各种方法,但由于利用其他原料,更具有经济性。因此,这些方法基本上未得到工业上的应用。

40年代初,造纸工业已开始采用新工艺,使硫酸钠能循环使用。自1949年到1977年每吨硫酸盐纸浆中硫酸钠的用量由360磅减少到80磅,减少趋势仍在继续。近年来某些纸浆工厂正在考虑用电渗析法将排放液中的硫酸钠转化为酸和碱,这将会进一步节省硫酸钠用量。在肥皂和

洗涤剂工业中,由于采用新的配方使产品以粉状形式出售,用作填料的硫酸钠用量亦明显地减少。此外,由于环保意识的提高,要求减少包装材料的用量,使洗涤剂生产者开始生产超浓缩的商品,亦将减少硫酸钠的用量。尽管如此,由于洗涤剂的需求量逐年增加,因此,硫酸钠的用量实际上亦随之而增加。

1977年,美国硫酸钠消耗量的分配比例是:硫酸盐纸浆占65%;洗涤剂占20%,玻璃工业占7%;其他方面占8%。全世界的消耗量比例情况可能与美国相似。1989年世界上天然硫酸钠的最大产量国是西班牙,其产品有关工业中用量比例已改变成:洗涤剂占80%;纸浆占15%;玻璃占5%;少量用于纺织。

世界上有关硫酸钠产品规格,按各国具体情况和使用部门的要求有所差异。表3表示70年代末期西方国家有关公司的工业用硫酸钠品质。

表3 西方国家有关公司生产的硫酸钠的工业品质

公司或标准	含 量 (%)						
	Na ₂ SO ₄	NaCl	H ₂ SO ₄	Fe	不溶物	H ₂ O	
美 国: 大盐湖化学制品公司	≥ 99.5	≤ 0.2	≤	≤	≤	≤	0.15
凯尔马基化学制品公司	98.5~99.5						
Ozark Mahoning 化学制品公司	98.5~99.5						
加拿大: 萨斯喀彻温矿物和化学公司	97	0.7	1.5	0.02	0.1		
比利时: Union Chimique Belge	A 99	0.8		0.002	0.25	0.5	
	B 98	2.1		0.001	0.5	1.0	
印 度: 国家标准 IS:255-1967	药物 99	0.15				5.0	

前苏联,利用天然原料生产的硫酸钠,最高纯度可达99.4%,最低为94%。用硫酸和氯化钠生产的工业级硫酸钠纯度,最高为95%,最低为88%。用结晶法生产的硫酸钠,其纯度都高于97.4%,最高可达99.4%。医药用的纯度要求不低于99%。

尽管许多工业部门使用的硫酸钠是以溶液形式,而商品硫酸钠却是无水的。芒硝虽然不吸水,但其熔点低,因而极易结成大块,不宜长时间运输。因此,最有价值的是直接开采而得的无水芒硝,但这种矿物的储量是比较稀少的。

硫酸钠一般是用聚乙烯袋包装后进行运输. 但将硫酸钠加小量水经冷却后, 使其适用于无包装运输的方法亦值得重视. 冷压后硫酸钠中的含水量在4~5%.

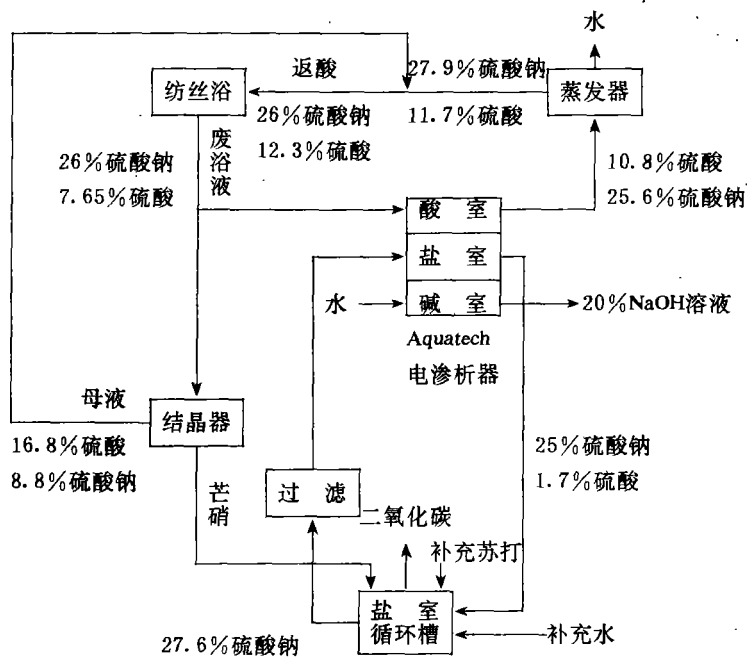


图8 人造丝废液电渗析工艺流程图

在产品价格方面, 美国硫酸钠的售价自 1950 年到 1973 年来都保持在每吨为 18 美元左右, 以后即迅速上升到 48 美元. 1978 年已达过 50 美元/吨. 80 年代以来, 国际市场无水硫酸钠市场价格波动较大, 1987 年每吨为 103 美元, 1988 年为 90 美元, 1989 年 82 美元, 1990 年回升到 110 美元, 最低价 95~105 美元, 最高价 120~150 美元.

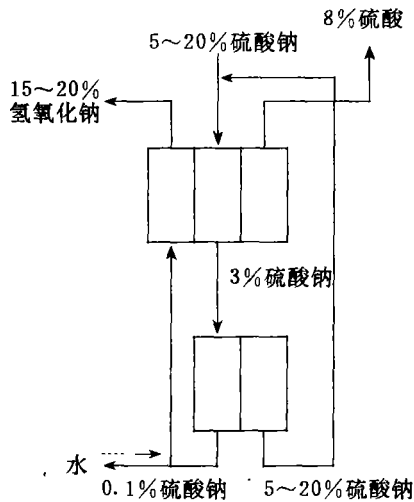


图9 利用三室和二室电渗析器转化硫酸钠

90 年代的硫酸钠生产和需求量, 按 80 年代后期和 90 年代初的情况来看, 两者都处于继续下降的趋势, 最多与 80 年代后期持平. 以美国为例, 最大的硫酸钠消耗是纸浆、造纸工业, 其消耗量目前正在继续下降. 虽然洗涤剂的用量仍在增加, 但近年来消费者愿意使用液体、超浓缩和紧压的制品, 因此, 亦正在减少硫酸钠的用量. 一些工业的副产品生产者, 正打算部分地转向生产硫酸钾而不是硫酸钠. 因此, 只有开辟消耗量大的新用途, 才能改变目前的局面. 在开发新用途方面, 最有发展潜力的, 是利用电渗析法将硫酸钠转化为能应用于工业上的硫酸和苛性碱. 随着科学技术的不断发展, 完全有可能开发出耐高浓度酸和碱、长

寿命和廉价的膜制品. 目前该工艺已进行了中试, 有关工厂正考虑在纺织工业中应用. 其次是随着太阳能的利用已引起普遍的重视. 利用硫酸钠来储存太阳能的开发研究, 已重新引起有关科研部门的重视. 此外, 利用熔融硫酸钠作为非高峰电能的存储亦正在研究中.

参 考 文 献

- 1 Шихеева, Л. В. и др., "Сульфат Натрия, Свойств и производств". Издательство «Химия», Ленинградское Отделение. 1978, 5-6, 107-132, 156-254
- 2 Canning, Thomas F., "Sodium Sulfates", Encyclopedia of chemical Technology, 3th. Edition, 1983, 21, 245-254
- 3 侯德榜,《制碱工学》,化学工业出版社,1959年8月第一版,16,81-83
- 4 Plessen, Helmold V., et al, "Verwertung Von Natriumsulfat", Chem. Ing. Tech. 1989, 61(12):933-944
- 5 Joyce Griffiths, "Spain's Minerals-Mixed Future", Industial Minerals, June, 1991, 28
- 6 Fletcher, S. W., "Sodium Sulfate", Industrial Minerals, May, 1986, 366
- 7 М. Е. 波仁等,《无机盐工艺学》,中国工业出版社出版,1965,上册,50-64
- 8 Baknishi, N. N., et al, "Fluidized Bed Drying of Sodium Sulfate Solution", I. E. C. Process Design and Development, 1969, 8(2):275-279
- 9 Kostick, D. S., "Sodium Sulfate", Mining Engineering, 1992, 44(6):573-574
- 10 Su Huai, "Sodium Sulfate Deposit", Extracted from "Industrial Minerals and Rocks", 4th. Edition, June, 1977, 3-17
- 11 Donald A., et al, "United States Mineral Resources", Geological Survey Professional Paper 1973, 820:207
- 12 Шихеева, Л. В. и др., "Влияние Качеств Мирабилита на Техничко-Экономические Показатели Производства Сульфата Натрия В п/о «Карабогазсульфат»", Хим. Пром-сть, 1979, (1):33-35
- 13 Chitnis, U. V., et al, "Recovery of Sodium Sulfate from Sea Bitterns", 5th. International Symposium on Salt, 1978, Vol. II: 259-263
- 14 "The Somet Process", Chemical Age of India, 18th. Anniversary, Dec., 1967, 966-968
- 15 Ulrich Neitzel, Kassel, "Neue Verfahren und Project Zur Herstellung Von Kaliumsulfat", Kali und Steinsalt, 1986, 9(8):257-258
- 16 George Mina-Mankarios, et al, "Salting out Crystallization of Sodium Sulfate", The Canadian J. of Chemical Engineering, Feb., 1991, 69:308-310
- 17 Scherzberg, H., et al, "Messo Pilots new Potassium Sulfate Process", Phosphorus and Potassium, 1992, (178): 20-26
- 18 Дроздецкая, Е. П. и др., "Утилизация Растворов Сульфата Натрия Методом Электролиза", Хим. Пром-сть, 1985, (11):37-38
- 19 Mani, K. N., et al, "Aquatech Membrane Technology for Recovery of Acid and Base Values from Salt Streams", Desalination, 1988, (68):159-166
- 20 Mani, K. N., "Electrodialysis Water Splitting Technology", J. of Membrane Science, 1991, (58):129
- 21 Srinivasan Sridhar, "Elektrodialyse mit Bipolaren Membranen", Chem. Ing. Tech., 1989, 61(5):428-429
- 22 С. Ф. Белевский, и др., "Получение Сода из Сульфата Натрия", Хим. Пром-сть, 1985, (1):60-61

Development and Utilization for Glauber Salt of Foreign Countries

Cao Zhaohan

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

This paper views the historical development, geochemistry, reserves, dehydration, reprocessing and utilization, etc. for Glauber salt and sodium sulfate resources, laying an emphasis on the dehydration, electrodialysis techniques and other reprocessings.

Keywords Review, Sodium sulfate, Glauber salt

《中国盐湖粘土矿物研究》一书公开出版发行

由中国科学院青海盐湖研究所徐昶同志编撰的《中国盐湖粘土矿物研究》，系中国科学院科学出版基金资助项目，是我国盐湖粘土矿物研究方面的第一部专著。书中论述了我国盐湖粘土矿物的类型、含量和分布，盐湖粘土矿物的地质意义，以及中国与澳大利亚盐湖粘土矿物资料对比等，可供矿物学、沉积学和地球化学等工作参考。

该书为 16 开精装本，31 万字，11.20 元，科学出版社出版，新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售。