

硫酸镁的生产方法及发展前景

程芳琴,董 川
(山西大学,山西 太原市 030006)

摘 要: 介绍了硫酸镁的发现、用途及其生产工艺的沿革,叙述了国内外现有的硫酸镁的生产方法与工艺流程,提出我国硫酸镁的发展方向,并指出硫酸镁发展的广阔前景。

关键词: 硫酸镁; 生产工艺; 概述

中图分类号: TQ115 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2006)02-0062-05

0 前 言

硫酸镁,通常泛指七水硫酸镁,是格莱茹(N·GREU)于1695年在英国EPSOM矿泉水蒸发时发现,故名EPSOM salt。它是一种重要的无机化工产品,用途十分广泛。在医药上,用于调配防护药膏、泻剂、镇痛剂、解毒剂,可加工成抗惊厥药、麦白霉素、乙酰螺旋霉素、肌酐、三硅酸镁、灰黄霉素、盐霉素、霉菌素、妥布霉素、肾炎康、赤霉素、硫酸卷霉素等。在微生物工业中用作培养基成分,酿造用添加剂,补充酿造用水的镁,发酵时的营养源;在轻工业中用于生产鲜酵母、味精、饮料、矿泉水、保健盐、海水晶、沐浴康、“波顿”型啤酒和牙膏生产中的磷酸氢钙的稳定剂;在食品添加剂中用于营养增补剂、固化剂、增味剂、加工助剂;在化学工业中用于制造硬脂酸镁、磷酸氢镁、氧化镁等其它镁盐和硫酸钾、硫酸钠等其它硫酸盐;在印染工业中用作抗碱剂,用于印染细薄的棉布、丝,也作为棉、丝的加重剂,也可作木棉制品的填料和用于人造丝的生产;在制革工业中用作填充剂增强耐热性;在电镀工业中用作导电盐,在镀镍液中加入后能使镀液有较好的导电性能,使镀层白而柔

软;作炼铝添加剂,使铝表面着色;作饲料添加剂、水泥的助凝剂、炸药、火柴、瓷器、玻璃、颜料、ABS树脂的制造;在防火材料方面用作丙烯酸酯树脂、环氧树脂、不饱和聚脂和聚氨脂等塑料的阻燃剂;在农业上用作肥料,在造纸工业中也有应用,在环保上用于工业污水处理。根据其用途的不同,分为试剂级、医药级、食品级、饲料级、工业级、肥料级等规格。

1 硫酸镁的生产工艺

1717年有人从海水中提取得到,1868年采用硫酸镁矿制取,后来人们采用硫酸与菱镁矿等含镁矿石反应制取。早先的硫酸镁生产只有硫酸法,在上世纪70年代以前我国的高温盐浆、苦卤一直是作为废料排入大海和湖泊。这种作法,一是造成资源的严重浪费,二是造成环境的极度污染,导致海湖盐产品中杂质富集。针对这些情况,我国盐化界一直在努力研究,直到上世纪90年代,才成功地将高温盐以及苦卤中的硫酸镁提取出来,与此同时,运城盐湖苦卤生产硫酸镁的工艺也逐渐成熟。目前,硫酸镁的生产工艺主要采用硫酸法和海湖苦卤法,另外还有一些副产法,如硼镁石制取硼酸过程

中的产物和生产钛白粉付产硫酸镁等。下面按用途分类综述。

1.1 工业级、肥料级硫酸镁

1.1.1 硫酸法^[1]

a)原理 氧化镁(氢氧化镁或碳酸镁)与硫酸反应生成硫酸镁。其反应式如下:

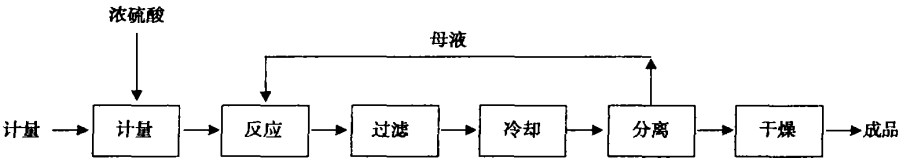
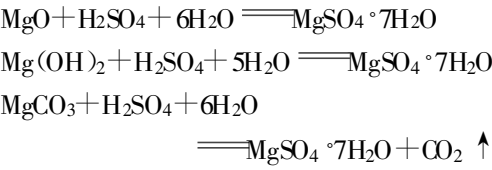


图 1 硫酸法生产七水硫酸镁流程图

Fig. 1 Flow chart for production of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by the sulfuric acid method

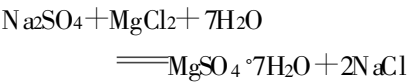
该方法生产的产品质量较好,但成本较高,产品应用于工业、饲料、食品等行业,若作为肥料使用,基本上没有经济效益。

1.1.2 盐湖苦卤法^[2,3]

山西运城盐湖卤水属 Na^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系,生产芒硝后母液含 MgSO_4 150 ~ 200 g/L, NaCl 65 ~ 80 g/L, MgCl_2 25 ~ 45 g/L的苦卤,经夏秋两季自然蒸发浓缩后,放入结晶池至冬季卤温降至 15 ~ 5 °C时,排走上

b)方法 先将硫酸和含氧化镁的矿石(白云石、菱苦土、蛇文石)或其煅烧粉(也可用氢氧化镁或碳酸镁)按比例计量,在中和罐中加入水或洗水、母液在搅拌下先徐徐加入煅烧粉等,再加入硫酸进行中和反应,控制 $\text{pH}=5$,密度在 1.370 ~ 1.384 g/cm^3 (即 39 ~ 40 °Be')范围,将中和液保持在 80 °C,经叶片过滤机过滤,将清液打入结晶器,冷却至 30 °C以下进行离心分离(可在离心机中水洗),将湿料送入振动流化床于 50 ~ 55 °C干燥制得七水硫酸镁。其工艺流程见图 1 所示。

层母液即得粗制七水硫酸镁,其反应式如下:



将粗七水硫酸镁 80 ~ 90 °C下溶化为 1.370 ~ 1.384 g/cm^3 (即 39 ~ 40 °Be'),经板框压滤机过滤或澄清分离后进行冷却结晶,析出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用三足式离心机分离后,于 50 ~ 55 °C下干燥,即得七水硫酸镁。其工艺流程见图 2 所示。

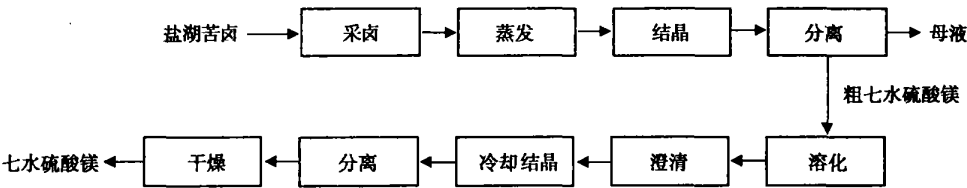


图 2 盐湖苦卤法生产七水硫酸镁流程图

Fig. 2 Flow chart for production of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ from salt lake brines

由于该法采用天然资源、自然结晶,又经人工提纯,因此产品质量较好,成本较低,产品中基本不含重金属等有害物质,可直接应用于饲料和食品添加剂。

1.1.3 苦卤复晒法^[1]

海水中的盐田苦卤对氯化钠生产是饱和的,硫酸镁是不饱和的,当温度降低到5 °C时,便开始有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 一起析出。在工业上先将苦卤在复晒池中复晒到相对密度为 1.26 ~ 1.296 g/cm^3 (即 30 ~ 33 °Be')析出 NaCl ,再将上部

苦卤排入卤坑中,借助冬季严寒,使 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 析出,得到粗制七水硫酸镁,其产品杂盐(NaCl)含

量较高,产品质量差,采用水洗法或重结晶法提纯,可制得七水硫酸镁。其工艺流程见图 3 所示。

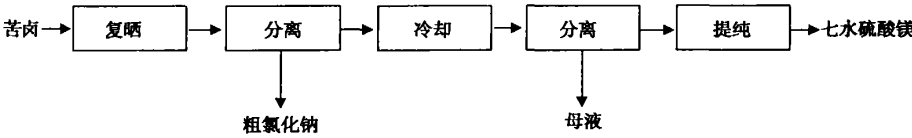


图 3 苦卤复晒法生产七水硫酸镁流程图

Fig. 3 Flow chart for production of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by the bitter leavaporation method

该法成本较高,目前大部分将所得粗制七水硫酸镁在高温下脱水为一水硫酸镁,作肥料用。

1. 1. 4 高温盐溶浸法^[1]

海水日晒苦卤,用兑卤法蒸发时,产出高温盐,其组成为 $\text{MgSO}_4 > 30\%$, $\text{NaCl} < 35\%$, MgCl_2 约为 7% , KCl 约为 0.5% 。用 $\text{MgCl}_2 360 \sim$

380 g/L 和淡水 $1:1$ 混合,配制成含 200 g/L 左右的 MgCl_2 溶液在 48°C 左右溶浸。由于 NaCl 溶解很少,而 MgSO_4 溶解较多,保温澄清后,溶浸液与未溶解的高温盐分离后,在冷却到 10°C 以下即可析出七水硫酸镁。其工艺流程见图 4 所示。该法成本较高,采用者较少。

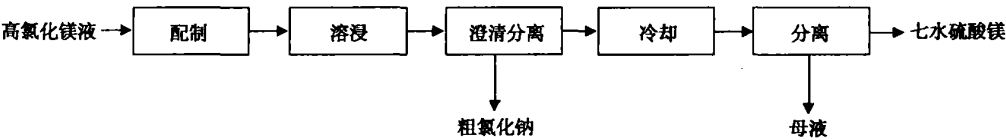


图 4 高温盐溶浸法生产七水硫酸镁流程图

Fig. 4 Flow chart for production of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by lixiviating the high temperature salt

1. 1. 5 震荡转化法

用硫酸镁饱和溶液(结晶母液)与高低温盐配成悬浊液,然后在震荡槽中震荡,氯化钠颗粒大,迅速沉降,一水硫酸镁细小不易沉降,震荡

后分离出沉降盐,给清液中加入一定量的淡水,在 25°C 下搅拌,一水硫酸镁则转化成七水硫酸镁,离心脱水即得七水硫酸镁,其工艺流程见图 5 所示。

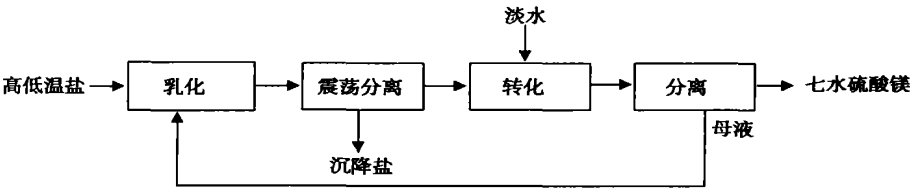


图 5 震荡转化法生产七水硫酸镁流程图

Fig. 5 Flow chart for production of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by the vibrating method

该法生产的硫酸镁质量不甚好,一般将其在高温下脱水为一水硫酸镁,作肥料用。

1. 1. 6 其它方法

如碳酸化法、二氧化硫催化法、付产法等。

2 国内硫酸镁的产销现状及发展趋势

目前国内硫酸镁生产厂 30 多家, (包括一水硫酸镁)其中总生产能力约 30×10^4 t, 其中硫酸法占 75%, 盐湖卤水利用占 18%, 盐化副产占 7%。近年来硫酸镁每年出口占总产量的 50%~60%^[4]。国内目前工业级硫酸镁的价格每吨 400 元左右, 肥料级硫酸镁每吨 300 元左右。

随着农业对镁、硫等中量营养元素在提高作物产量和改善作物品质方面的认识不断深入, 近年来国内硫酸镁作为农用肥料在生产和应用方面均取得了一定的进展^[5]。

预计今后几年, 国内硫酸镁产品除继续满足食品、医药、化工、轻工、纺织、日化等传统领域中的需求及出口创汇外, 在农用肥料方面仍有巨大的潜在市场, 其需求量将会呈逐年上升的趋势, 作为生产厂家应使所生产的产品无论

在肥效上还是在价格上能为农业生产所接受^[6]。因此, 降低硫酸镁产品生产成本是很关键的一条, 而利用盐化系统副产品和天然资源(如运城盐湖)为原料则是降低生产成本的有效途径。盐化系统副产品高温盐转化法生产硫酸镁则是今后发展的方向。总之, 硫酸镁的发展具有广阔的前景。

参考文献:

[1] 天津化工研究院, 等编. 无机工业手册(下)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 1089— 1090.

[2] 王玉萍, 贺春宝, 郭向东. 盐湖苦卤直接制取精制硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业, 2004 36(3): 35— 37.

[3] 贺春宝. 用苦卤制取工业硫酸镁[A]. 全国第五次镁盐技术资料汇编[C]. 1992. 57— 61.

[4] 郭如新. 国内硫酸镁生产现状及应用前景[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(3): 24— 27.

[5] 郭如新. 硫酸镁肥料生产应用和研究开发近况[J]. 磷肥与复肥, 1999, 17(2): 55— 57.

[6] 汪家铭. 硫酸镁蕴含市场潜力巨大[J]. 镁盐工业, 2000. 94.

Production Method and Development Prospects of Magnesium Sulfate

CHENG Fang-qin, DONG Chuan
(Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: This paper introduces the discovery, uses and the evolution of the production techniques of magnesium sulfate. Various production methods and flowcharts are presented. It is suggested that the market of magnesium sulfate has abroad prospect. In addition, the developing trend is proposed by the authors.

Key words: Magnesium sulfate; Production technique; Summary