

硫酸苦土

硫酸マグネシウム ($\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は農業以外にも工業や医薬品に多く使われる化学品である。農業分野では硫酸苦土肥料と呼ばれるが、工業や医薬品分野では硫酸マグネシウムをそのまま使い、硫酸苦土という名称を使わない。硫酸マグネシウムはその結晶水の数により無水硫酸マグネシウム、1水硫酸マグネシウム、7水硫酸マグネシウムがよく使われる。他にも2~6水和物があるが、不安定のため、目に触れることがほとんどない。硫酸マグネシウムの結晶水の数は結晶が析出する際の溶液温度に支配され、例えば、液温が48.3℃未満の場合は、7水和物 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) として析出するが、液温が48.3~68℃の場合は、6水和物 ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が析出する。液温が68℃を超えた場合は、析出したのは1水和物 ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である。ただし、6水和物は多湿の環境に於いて、ゆっくり加水分解して7水和物となる。一方、無水硫酸マグネシウムは7水和物または1水和物を200℃以上に加熱して、結晶水を飛ばしたものである。

硫酸マグネシウムは水溶性肥料であるため、苦土欠乏症が出やすいジャガイモ、トマト、バラ等の作物に速効性の苦土肥料として多用される。ただし、流失しやすいので、溶液栽培を除き、畑や水田の場合は、ドロマイトや軽焼マグ等のく溶性苦土肥料と一緒に施用することが大事である。

硫酸マグネシウムの理化学性質は表1に示す。

表1. 硫酸マグネシウム (magnesium sulfate) の理化学性質

名称 (俗名)	硫酸マグネシウム7水和物 (エプソム塩)	硫酸マグネシウム1水和物 (キーゼル石)	無水硫酸マグネシウム
化学式	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MgSO_4
モル質量	246.48 g/mol	138.38 g/mol	120.37 g/mol
密度	1.67 g/cm ³ (20℃)	2.57 g/cm ³ (25℃)	2.66g/cm ³ (25℃)
融点	67.5℃ (結晶性溶解) 200℃に無水物に変化	150℃ (結晶性溶解) 200℃に無水物に変化	1124℃
沸点	1185℃ (分解)		
溶解度	72.4 g/100ml (0℃)、 119.8 g/100ml (20℃) 326.8 g/100ml (70℃)		22g/100ml (0℃) 33.7g/100ml (20℃) 55.8g/100ml (80℃)
pH	5.0~8.0 (5%水溶液、25℃)		

硫酸マグネシウムはその原料から塩湖鹹水 (かんすい) を原料とするもの、酸化マグネシウムまたは炭酸マグネシウムを硫酸で中和分解したものの2つに大別される。また、生産方式から蒸発濃縮析出法と硫酸中和分解法に大別される。以下は、硫酸マグネシウムの

生産技術を紹介する。

一、 塩湖鹹水の蒸発濃縮析出法

一部の塩湖はその鹹水に硫酸塩鉱物、特に硫酸マグネシウムが多量含んでいて、硫酸塩湖と呼ばれる。例えば、アメリカ Great salt lake は鹹水に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が 25g/kg があり、ほとんど硫酸マグネシウムとして存在する。また、中国ロブノール (Lop Nor、中国名羅布泊) 鹹水中の硫酸イオン含有量がさらに高く、33g/kg も達し、塩素イオンの含有量 49g/kg から見ても非常に高い数値である。

塩湖鹹水を蒸発濃縮していくと、まず、塩化ナトリウム (NaCl) が析出する。残った鹹水をさらに蒸発濃縮し続けると、エプソム塩 (Epsomite、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、ラングバイナイト (Langbeinite、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$)、カイニット (Kainite、 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、カーナリット (Carnallite、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の順で析出し、最後の廃鹹水には MgCl が残る。

塩湖鹹水を濃縮池 (塩田) に導入して、太陽熱と熱風による蒸発濃縮過程に於いて、各種塩化物や硫酸塩物の析出順序を図 1 に示す。

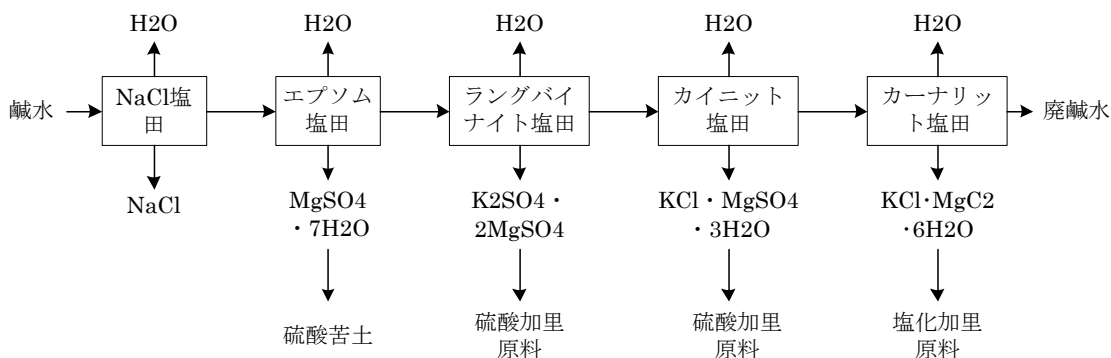


図 1. 塩湖鹹水の蒸発濃縮過程に析出した鉱物の順序

1. 原理

塩湖鹹水は太陽熱と熱風により水分が蒸発され、濃縮していく。鹹水に溶けている化合物はその溶解度により、まず、塩化ナトリウム (NaCl) が結晶として析出する。濃縮がさらに進んでいくと、今度は硫酸マグネシウムがエプソム塩 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) として析出する。それを回収して、少量の水と一緒に析出した塩化ナトリウムを溶解除去して、硫酸マグネシウム 7 水和物になる。品質を高める必要の場合は、溶解再結晶処理を行う。

硫酸マグネシウム 7 水和物を 100~130℃ に加熱し、一部の結晶水を分解蒸発すれば、硫酸マグネシウム 1 水和物を得る。なお、加熱温度が 200℃ 以上の場合、結晶水がすべて分解蒸発され、無水硫酸マグネシウムになる。

2. 生産工程

塩湖表層に存在する表層鹹水または塩結晶から滲出した結晶隙間鹹水をポンプで濃縮池に送り、そこで数ヶ月から1年以上をかけて数～10 数ヶ所の塩田を順次に経過して太陽と熱風で鹹水を濃縮していき、エプソム塩田で析出してきたエプソム塩の結晶を採塩船が吸い上げ、或いはブルドーザーやハーベスターで結晶を掻き集め、精製工場に送る。(写真1～4)

精製方法は二通りある。一つは洗滌法である。エプソム塩を洗滌槽に入れ、少量の真水を添加して、攪拌しながら混ざっている塩化ナトリウム (NaCl) を溶かす。遠心分離機で遠心分離して、NaCl ろ液を除去し、残った結晶を硫酸マグネシウム 7 水和物製品にする。NaCl 除去率を上げるために洗滌工程の液温を低く抑え、洗滌水の量を増やすことが重要である。農業用硫酸苦土肥料がこの精製法を利用することが多い。

もう一つは溶解再結晶法である。エプソム塩を溶解槽に入れ、一定量の水を添加して、80～90℃に加熱し、溶解させ、熱いままろ過し、不溶物を取除く。ろ液を冷却結晶缶に移して、室温までに冷却して、硫酸マグネシウムを結晶として析出させ、ろ過して、製品にする。工業用や医薬品用硫酸マグネシウムはこの精製法を採用する。



写真 1. Great salt lake の加里塩田



写真 2. Great salt lake の加里塩田



写真 3. エチオピア Danakil にある塩田



写真 4. 塩田の鹹水成分調査

3. 長所と短所

塩湖鹹水の蒸発濃縮析出法の長所は、塩湖鹹水から塩化ナトリウムと塩化加里を生産する過程に出た副産物なので、自然エネルギーを利用するため、生産コストが抑えられる。

短所は、所要塩田の面積が広く、生産周期が長く、数か月かかる。製品に NaCl や K₂SO₄、KCl が多く混ざって、純度が低く、品質が安定しない。但し、肥料用としてはこれらの異物があっても、問題なく使用できる。

現在、肥料用硫酸苦土は塩湖鹹水を原料として作られたものが多い。

二、 硫酸中和分解法

軽焼マグネシウム (Caustic calcined magnesia、MgO) は、マグネサイト (菱苦土石、MgCO₃) またはブルーサイト (水滑石、Mg(OH)₂) を 800~1000℃で焙焼し、焼成したものである。軽焼マグネシウムを原料として硫酸で中和分解すれば、硫酸マグネシウムになる。

また、天然のマグネサイトやブルーサイトを焙焼しないでそのまま原料とすることもできるが、品質の面から軽焼マグネシウムを使った方が有利である。

1. 原理

硫酸中和分解法は、軽焼マグネシウムまたはマグネサイト、ブルーサイトと濃硫酸を中和反応させ、硫酸マグネシウムを合成する方法である。

反応式 $MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$ (軽焼マグネシウム)

$MgCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2$ (マグネサイト)

$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + 2H_2O$ (ブルーサイト)

この反応は強放熱反応で、反応熱により、反応液の温度が 95~100℃に上昇する。高温のまま反応液をろ過し、未反応の異物または生成した不溶性硫酸塩等を除去してから冷却すれば、硫酸マグネシウムが結晶として析出する。冷却温度が 48.3℃以下に制御すれば、硫酸マグネシウム 7 水和物が析出するが、液温を 68℃以上に維持する場合は、硫酸マグネシウム 1 水和物が析出する。析出した硫酸マグネシウム水和物を 240℃以上に加熱すれば、含んでいる結晶水が分解して蒸発し、無水硫酸マグネシウムになる。

2. 生産工程

硫酸中和分解法の実験工程概略が図 2 に示す。

粉碎した軽焼マグネシウムを中和反応槽 (1) に投入し、遠心分離機 (4) から戻ってきた母液を加え、攪拌してスラリーにする。なお、戻ってきた母液の量が少なく、スラリー濃度が濃すぎる場合は、水を添加して、薄める必要がある。

スラリーを強く攪拌しながら濃硫酸をゆっくり添加して、反応させる。反応に伴い、スラリーは次第に溶けて、粘度が下がり、透明度が増してくる。反応液の pH が 5 になった時点で、硫酸の添加を止め、さらに 30 分間攪拌する。

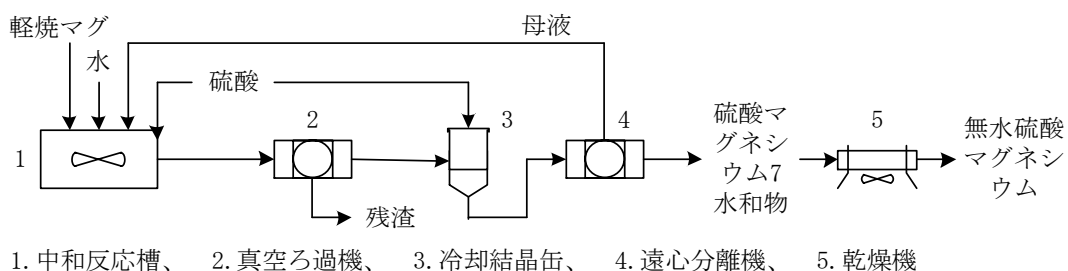


図 2. 硫酸中和分解法の生産工程概略図

反応液を 80℃以上に保持して、真空ろ過機 (2) でろ過し、不溶性の異物等を除去する。ろ液を冷却結晶缶 (3) に移して、pH4.0~4.5 になるように硫酸を追加して調整する。pH調整を終えたら液に少量の硫酸マグネシウムの種晶を添加して、室温まで冷却すれば、硫酸マグネシウム 7 水和物結晶が析出する。遠心分離して、製品にする。遠心分離機 (4) から分離した母液を中和反応槽 (1) に戻して、再利用する。

冷却結晶缶 (3) の最終冷却温度を 48.3℃以下にした場合は、析出した硫酸マグネシウム結晶は 7 水和物である。硫酸マグネシウム 1 水和物を必要な場合は、7 水和物を 100~130℃に加熱して、結晶水を分解し蒸発してから冷却すれば、1 水和物の粉が得られる。無水物が必要な場合は、7 水和物を 250℃以上に加熱して、結晶水を完全に飛ばすことにより得られる。

3. 注意事項

① **原料：** 硫酸中和分解法に供する軽焼マグネシウムは酸化マグネシウム (MgO) 含有量が 85%以上の良質のものが必要である。含有量の低い原料では、硫酸の消費量が増え、得た製品に不純物が多く、品質が劣る。また、マグネサイトを原料として使う場合は、中和分解反応で生成した多量の CO₂ ガスによる突沸事故に注意すべきである。

② **反応スラリーの水分率：** 通常、硫酸中和分解法で生成した硫酸マグネシウムは 7 水物であるため、多量の水が結晶水として製品に入った。反応スラリーの水分が少ない場合は、硫酸マグネシウム溶解度の関係で生成した硫酸マグネシウムの一部が沈殿となり、異物と一緒にろ過除去され、回収率が悪くなる。従って、中和反応槽にある反応スラリーの水分率に注意して、濃すぎる場合は水で希釈する必要がある。なお、薄すぎる場合は、母液を中和反応槽に戻して、再度軽焼マグネシウムを追加して、硫酸と反応すれば、水分が結晶水として硫酸マグネシウムと一緒に析出するので、ほとんど問題にならない。

③ **冷却速度と種晶の添加：** 冷却結晶缶における反応液の冷却速度が析出した結晶のサイズに大きな影響を及ぼす。概して、冷却速度が速いほど、析出した硫酸マグネシウムの結

晶が小さくなる。また、種晶添加有無も結晶サイズに影響する。大きな結晶が必要な場合は種晶を添加して、ゆっくり時間をかけ冷却することが重要である。

4. 長所と短所

硫酸中和分解法の長所は、製品の品質が良く、安定である。大量生産できる。

短所は、生産コストはやや高く、強酸を使うため、注意が必要である。

この方法で製造する硫酸マグネシウムは工業用や医薬品用のものが多い。農業分野では、コストの関係で良質の溶液栽培用硫酸苦土肥料をこの方法で製造する。