

鹽業資源綜合利用叢書

# 鹽田氯化鉀的生產與建廠

長蘆塘大鹽場 編

輕工業出版社

鹽業資源綜合利用叢書

# 鹽田氯化鉀的生產與建廠



輕工業出版社

1959年·北京

## 內 容 介 紹

氯化鉀在工業上用途較廣，在農業上是重要的肥料之一。目前，氯化鉀的生產還不能滿足工農業大躍進急劇增長的需要，必須大力予以發展。而利用晒鹽後的苦鹵來提制，設備較簡，操作容易，原料豐富，是發展氯化鉀生產的一個重要方向，應該積極推廣。

這本小冊子是長蘆塘大鹽場總結該場利用苦鹵生產氯化鉀的實際經驗編寫的，介紹了工藝流程、操作方法、生產設備、以及建廠的幾個重要問題，最後還介紹了氯化鉀聯產品——精鹽、芒硝和硫酸鎂、鹵塊、鹽酸、鎂砂等的生產方法。

這本小冊子適于鹽田氯化鉀遍地開花和綜合利用鹽業資源的需要，可供各地鹽場辦廠參考，也可供氯化鉀廠工人、技術人員閱讀。

鹽業資源綜合利用叢書

鹽田氯化鉀的生產與建廠

長蘆塘大鹽場 編

\*

輕工業出版社出版

(北京廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 009 號

北京市印刷一廠印刷

新華書店發行

\*

787 × 1092 公厘 1/32 · 1  $\frac{4}{32}$  印張 · 24,000 字

1959 年 4 月 第 1 版

1959 年 4 月北京第 1 次印刷

印數：1—5,000 定價：(10)0.18 元

統一書號：15042·657

# 目 录

第一章 緒論.....	3
第二章 氯化鉀生产过程.....	5
一、氯化鉀生产的基本原理.....	5
二、氯化鉀生产工艺流程.....	6
三、氯化鉀生产操作方法.....	6
第三章 氯化鉀生产设备.....	23
一、设备的平衡核算——分部定額和消耗定額.....	23
二、各項生产设备.....	23
第四章 氯化鉀厂的建厂.....	31
一、鹽田氯化鉀厂平面布置.....	31
二、厂址选择.....	31
第五章 氯化鉀的联产品.....	33
一、精鹽.....	33
二、芒硝和硫酸鎂.....	34
三、鹵塊.....	35
四、鹽酸.....	36



## 第一章 緒 論

氯化鉀是一種最重要的鉀鹽，也是主要的化工产品之一。氯化鉀的分佈甚廣，主要分佈在鉀鹽礦、海水和內陸鹽湖中。

世界上最大的鉀鹽礦，當推蘇聯的索利加木斯克和德國的斯達斯福爾特礦區。鉀鹽礦中氯化鉀主要是以鉀岩鹽（主要為氯化鉀）、鉀石鹽（氯化鈉氯化鉀復鹽）、光鹵石、鉀鹽鎂矾（氯化鉀、硫酸鎂具有三個結晶水的復鹽）和雜鹵石（一分子氯化鈉、氯化鉀、硫酸鎂具有一結晶水的復鹽）等形態存在，其中主要的為前三種。

各國內陸鹽湖中含有相當豐富的氯化鉀，如我國青海察爾汗鹽湖是個巨大的鉀鹽儲區，在該鹽湖下，光鹵石固層氯化鉀的儲量達2億噸以上。鹽湖中某處鹵水比重為1.286，含鉀量（以鉀離子計）高達28.15克/升。此外，內蒙、甘肅、新疆、西藏等地都有鹽湖，這些鹽湖都含有豐富的氯化鉀。四川省是我國著名的井鹽區，該區所產鹽鹵也是制取氯化鉀的重要資源之一。例如該區的黃鹵中含有6.08克/升的氯化鉀（濃度為波美19度），利用這種鹵水制取食鹽後的母液，含氯化鉀高達50克/升，是制取氯化鉀十分理想的原料。

海水是取之不尽用之不竭的制取氯化鉀的資源，濃度約為波美3度（比重1.0212），含有0.4~0.5克/升的氯化鉀。將海水濃縮，採取食鹽後的苦鹵，氯化鉀含量高達20克/升以上，是寶貴的製造氯化鉀的原料。按照我國1959年原鹽計劃產量，如將所有苦鹵全部利用起來，可以獲得約6~7萬噸氯化鉀，這是一個十分巨大的資源，因此，在我國來說，苦鹵是制取氯化鉀最重要的資源。

草木灰也是一种可資利用的提取氯化鉀的原料，有人試驗，草木灰的水浸溶液，蒸發至波美 32~38 度之間即可獲得氯化鉀，每 100 公斤草木灰，可制取 3 公斤左右。

此外，动物体中也有微量的鉀存在。

氯化鉀是無色透明或白色的等軸晶系結晶，为离子化合物，味苦咸，比重 1.987，熔点 770°C，沸点 1415°C，純淨制品与空气接触不易潮解，但有結塊性，易溶于水，在 20°C 时饱和溶液为 256 克/升。它的溶解度随着温度的上昇而增大，溶液呈中性反应，不溶于無水酒精及濃鹽酸中。溶解时呈吸热反应，所以可以作起寒剂（冷媒），例如 100 克冰与 30 克氯化鉀能使温度下降 11°C。高温时能徐徐揮發而不改变成分。無爆發性，呈紫色焰色反应。

氯化鉀的用途十分广闊。在工業方面，它是一切鉀鹽的原料，硫酸鉀、氯酸鉀、硝酸鉀、高錳酸鉀、鉻酸鉀、氫氧化鉀、过氯酸鉀等等，都是以氯化鉀为原料的。氯化鉀又广泛应用在肥皂、玻璃及印染工業方面；由氯化鉀制成的氯酸鉀是采矿工業所不可缺少的。在農業方面，氯化鉀是最重要的鉀肥之一，土壤中施以鉀肥，可以使农作物枝桿粗壯，不易倒伏，果实飽滿。在医药上，氯化鉀被用作利尿剂。此外，在金屬电解工業方面，用作助熔剂，降低熔点。

我国制鉀工業大部分以苦鹵为原料，但产量还远远不能滿足工農業發展的需要，必須大大發展。大躍进以来，制鹽工業系統，正在以鹽为綱，綜合利用鹽業資源的方針下大搞苦鹵綜合利用，使小型氯化鉀厂遍地开花。在我国氯化鉀工業有着無限广闊的發展前景。

## 第二章 氯化鉀生产过程

### 一、氯化鉀生产的基本原理

利用苦鹵制取氯化鉀是經過苦鹵处理，蒸發濃縮、保温沉淀、冷却結晶和分解洗滌等工序而完成的。每个生产工序都以各种鹽类有着不同的溶解度及其在不同温度下溶解度的变化为基础的。

現將苦鹵中所含主要成分——氯化鈉、氯化鎂、硫酸鎂和氯化鉀的溶解度表列如下：

不同溫度下氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、硫酸鎂的溶解度

表 1

單位：克/100克水

鹽類 \ 溫度°C	0	10	20	40	60	80	100
氯化鈉	35.7	35.8	36.0	36.6	37.3	38.4	39.12
氯化鉀	27.6	31.0	34.0	40.0	45.5	51.0	56.70
氯化鎂	52.8	53.5	54.5	57.5	61.0	66.0	73.0
硫酸鎂	*						**
	26.7	30.8	35.5	45.7	55.0	62.75	68.3

\*溫度並非 0°C 而為 1.8°C。

\*\*溫度並非 100°C 而為 99°C。

上述 4 种鹽类的溶解度用圖来表示如圖 1。

由上列数据来看，氯化鎂的溶解度最大，硫酸鎂次之。在室温时，氯化鉀的溶解度几乎与氯化鈉的溶解度相等；氯化鉀的溶解度随着温度的升高而增大，而氯化鈉的溶解度几乎与温度不發生关系，即温度升高，但它的溶解度增加不大。我們就



利用各种鹽类溶解度的特性使它們得以分离。例如：溶液在蒸發濃縮过程中，由于失去水分，氯化鈉、硫酸鎂即以固体析出，而氯化鉀因溶解度大，在高温时仍以液相存在于溶液中，經過保温沉淀，析出的氯化鈉和硫酸鎂沉淀了而氯化鉀則保留在清澄的鹵水中。又如光鹵石 ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 分解洗滌为氯化鉀时，也是利用氯化鉀与氯化鎂兩者溶解度不同的原理。

## 二、氯化鉀生产工艺流程

利用苦鹵制取氯化鉀，它的工艺流程如圖 2 所示。

## 三、氯化鉀生产操作方法

氯化鉀生产操作方法按工序介紹如下：

### (一) 苦鹵处理

苦鹵是一种組成复杂的溶液，現举我国渤海沿岸大沽鹽区所产苦鹵成分如表 2。

原料苦鹵中存在有大量硫酸鎂和氯化鈉，会严重地影响氯化鉀的产質量，並給生产操作帶來了一系列的困难。例如未經处理的苦鹵直接加热蒸發，所得苦鹵鉀鹽（俗称高低温鹽）中氯化鉀的含量高达 13.2%，造成氯化鉀的大量損失。如事先把苦鹵加以处理，那末，苦鹵鉀鹽中氯化鉀的含量一般仅在

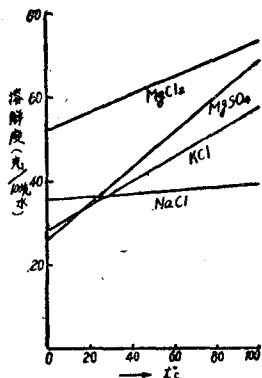


圖 1 氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、硫酸鎂的溶解度圖

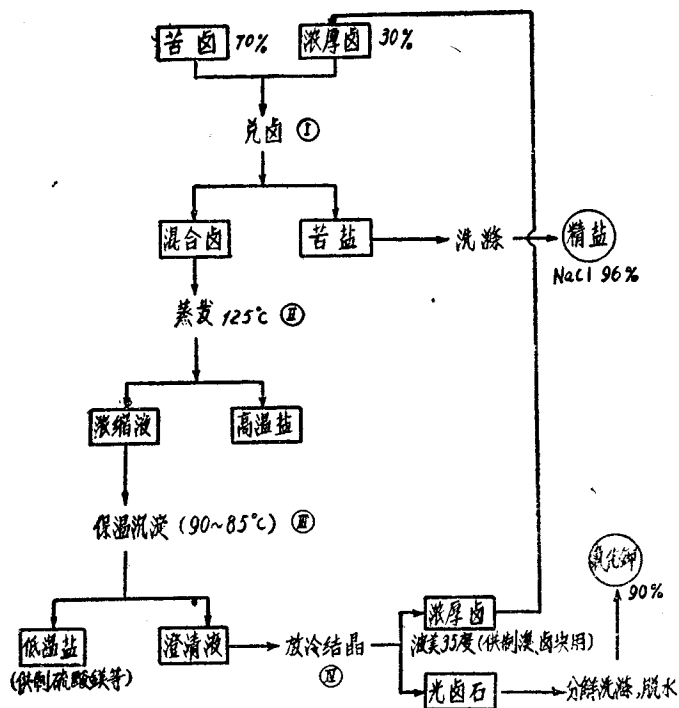


圖 2 氯化鉀工藝流程圖

表 2

苦鹵成分表

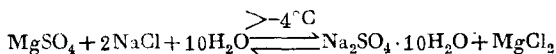
苦鹵濃度		化 學 成 分 (克/100毫升)					
比 重	波美度	硫酸鎂	氯化鎂	氯化鉀	氯化鈉	總計	氯化鎂
1.2623	30	6.69	16.62	2.33	9.88	35.52	0.40
1.2570	29.5	5.79	15.17	2.29	11.36	34.61	0.38
1.2428	28.2	5.80	12.76	1.70	11.75	32.01	0.45
1.2574	29.60	6.52	14.14	2.00	12.58	35.24	0.46

1~1.5% 之間, 很少有超过 3% 的。造成氯化鉀損失(即氯化鉀轉移到苦鹵鉀鹽中)的原因, 主要是由於硫酸根和氯化鈉的存在。硫酸根含量高時, 可以使鉀離子變為各種復鹽狀態而析出。有人研究如將苦鹵的硫酸根徹底除淨, 那末, 氯化鉀的產量可以提高一倍。同時, 苦鹵由於含氯化鈉及硫酸鎂過多, 在高溫時, 硫酸鎂以細微的一水狀態伴隨氯化鈉析出, 不易除去, 容易結垢, 隔絕熱源與鹵水的熱交換, 造成熱量損失, 影響濃縮操作和保溫沉淀, 並可能造成炸鍋事故。

理想的氯化鉀原料其硫酸鎂和氯化鎂的比值(即  $\frac{n\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ ) 應小於 0.11; 氯化鈉含量愈低愈好, 而氯化鉀和氯化鎂的含量則愈高愈好。為了達到這個目的, 可用以下方法對苦鹵進行處理。這些方法有時單獨使用, 有時結合使用。

1. 天日復曬法 曬鹽後的苦鹵濃度一般在波美 28~29 度, 其中含有相當高的硫酸鎂和氯化鈉。如把這種苦鹵利用日光在蒸發池或結晶池中(這些池子在北方鹽場都是泥做的)繼續蒸發, 使苦鹵濃度達到波美 32 度以上, 使其中大部分氯化鈉在蒸發過程中析出, 同時硫酸鎂也部分析出, 就相應提高氯化鉀和氯化鎂的含量, 不但提高成品質量, 而且增加產量, 降低煤耗。採取這一方法加工苦鹵是最經濟的。

2. 冷凍法 利用天然低溫或冷凍機把苦鹵進行冷凍, 在低溫條件下, 苦鹵中的氯化鈉和硫酸鎂都以十水硫酸鈉(芒硝)形態析出:



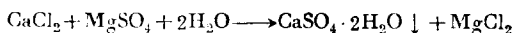
一部分則以七水硫酸鎂( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )狀態析出, 這樣, 苦鹵中有害雜質——氯化鈉和硫酸鎂就大大減少了。

苦鹵中兌入波美 12~13 度新鹵(未經曬鹽的含氯化鈉高

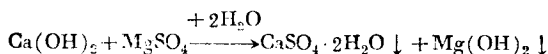
的不飽和鹵)在低溫下凍制芒硝,把凍制芒硝後的母液(俗稱硝湯)作為提高制鉀原料。這種方法,也有介紹的。我們認為這種方法是不可取的。它的害處:(1)苦鹵濃度稀釋了以後雖然可以復晒以恢復原來的濃度,但是在復晒過程中苦鹵量要受到損失;(2)增加了苦鹵復晒面積;(3)在苦鹵中增加了氯化鈉的含量,因為在新老鹵兌合凍硝操作中,其兌合的比例主要憑借於操作經驗,而沒有嚴格的标准和控制條件,一般說來,新鹵的加入量會超過產硝的實際需要量,因此,最好不要採用這種方法,但是如果採用這種方法的目的是以產硝為主,處理苦鹵為輔,就又當別論了。

3. 化學處理法 化學處理法一般是用氯化鈣或石灰為沉淀劑,使苦鹵中的硫酸根以石膏狀態析出而除去。

用氯化鈣為沉淀劑時:



用石灰為沉淀劑時:



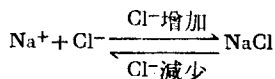
研究結果證明,用預熱  $\text{CaCl}_2$  溶液保持在  $80\sim 90^\circ\text{C}$  進行沉淀反應,硫酸根的除去率可達 85.5%,而且硫酸鈣易於得到粗粒結晶,但它的缺點是苦鹵的濃度由波美 32 度稀釋到波美 27.9 度,增加了煤耗,從而增加了成本。

用石灰作為硫酸根的沉淀劑時,一般將石灰加入濃厚鹵中,使硫酸根變成硫酸鈣的沉淀而除去,但是與直接加入氯化鈣有相同的缺點,即稀釋了苦鹵的濃度,同時增加了操作的手續。總之,化學處理法的優點是:除硫率高,氯化鉀的回收率高,煎熬粗鹽可資利用。但是降低了濃度,增加了煤耗;增加了操作困難和氫氧化鎂和硫酸鈣沉降等困難。

4. 兌鹵法 这是我国目前普遍采用的方法。根据实践,在原料苦鹵中兌入适量的光鹵石的母液(濃厚鹵)是合适的。濃厚鹵实际上是稠厚的氯化鎂溶液,它的成分大致如下:

硫酸鎂	氯化鎂	氯化鉀	氯化鈉
2.5~3.0	40~42	<1.0	<2.5克/100毫升

在原料苦鹵中加入大量的氯化鎂,就改变了溶液(苦鹵)的組成,增加了氯离子濃度。而氯离子濃度的增加,根据質量作用定律,就迫使氯化鈉析出。它的反应可用平衡反应来表示:



可逆反应存在着反应平衡的过程:

$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{MgCl}_2}}{[\text{NaCl}]}$$

这个平衡式說明了苦鹵中加入濃厚鹵,大大增加了  $\text{Cl}^-$  离子的濃度,由于平衡常数  $K$  值不变,那末,  $\text{Na}^+$  就被迫和“强有力”的氯离子結合成氯化鈉,由溶液中結晶出来。

下面試举一个 7:3 兌鹵(即 70% 波美  $30^\circ$  度苦鹵加入 30% 濃厚鹵)的例子來說明:

單位: 克/100毫升

鹵水名称	硫酸鎂	氯化鎂	氯化鉀	氯化鈉
苦 鹵	7.25	14.50	2.00	12.50
混 合 鹵	5.80	22.0	1.80	7.00

經兌鹵后,氯化鈉析出量为氯化鈉总量的:  $\frac{(12.5 - 7.0)}{12.5}$

= 44%, 也就是采用 7:3 兌鹵的方法,氯化鈉可以减少 44%; 硫酸鎂-氯化鎂的比值由兌鹵前的 0.50 下降到 0.26。

由光鹵石反应平衡式  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  来

看，苦鹵中氯化鎂的增加有助於光鹵石的析出，但濃厚鹵的加入量也應適當控制，濃厚鹵加入過多，就降低了氯化鉀的含量，並增加了濃厚鹵在蒸發時的空運轉，從而增加了煤耗和設備容積。總之，兌鹵的方法應決定於苦鹵的質量。苦鹵中含氯化鈉高、濃度低時，濃厚鹵兌入量以稍高為宜（一般加入量最高不得超過 40%）；反之，就可以加一些。無論如何，苦鹵的濃度應保持在波美 27 度以上，若低於此濃度，雖經兌鹵也不能取得滿意的結果。

我國現有氯化鉀廠大部分採用兌鹵的方法。在兌鹵槽（池）中先打入 70%（以容積計）苦鹵，然後再打入 30% 濃厚鹵，攪拌 15 分鐘，使之充分混合，靜置充分沉淀 4 小時以上（沉淀時間愈長愈好，但應考慮到設備的利用），上層的清液稱為混合鹵，它的濃度為波美 30.5~31.0 度，供蒸發工序需要。槽底沉淀物為苦鹽，它的成分如下：

硫酸鎂	氯化鎂	氯化鉀	氯化鈉
1.0~20%	4~8%	微量	70~85%

苦鹽撈出後，放在潔淨之處進行濾鹵，供洗滌精鹽用。

氯化鉀廠剛投入生產沒有濃厚鹵可兌時，可以採取分段濃縮法除去硫酸鎂和氯化鈉。方法是先將苦鹵濃縮到 116~117°C，冷卻結晶析出硫酸鎂和氯化鈉，然後將清液繼續蒸發到 125°C，分段濃縮所得濃厚鹵逐漸增多，就可用來兌鹵。

## （二）蒸發濃縮

用苦鹵制取氯化鉀，首先是使苦鹵中氯化鉀和氯化鎂在適宜的條件下結晶為光鹵石，光鹵石再經分解洗滌等操作得到氯化鉀。大家知道，一種溶質要自溶液中以固相析出，首要的條件是使溶液達到飽和。光鹵石析出所需的濃度為波美 35.5~

36.0 度（在室溫下）。蒸發的目的，即在於蒸發水分，使氯化鉀和氯化鎂溶液達到飽和。其次，在蒸發過程中，由於混合鹵濃度的提高，硫酸鎂以一水硫酸鎂（ $MgSO_4 \cdot H_2O$ ）狀態和氯化鈉不斷析出，就附帶起着除去雜質的作用。蒸發濃縮是制取氯化鉀過程中最主要的一環。

蒸發後苦鹵的濃度，與蒸發的終止溫度有着十分密切的關係，也就是必須使苦鹵達到一定的蒸發終止溫度。根據我們的實驗，蒸發終止溫度與蒸發後的濃度關係如下：

終止溫度 °C	121	122	123	124	125	126	127	128
溶液濃度 'Be'	35.05	35.59	36.02	36.00	36.08	36.22	37.15	37.43

如前所述，光鹵石結晶的濃度為波美 35.5~36.0 度，從上表來看，蒸發終止溫度應在 122~126°C 之間，根據實際經驗以 124~125°C 最為適宜。溫度過高，在蒸發過程中氯化鉀和氯化鎂就結合為光鹵石伴隨著氯化鈉和硫酸鎂析出，影響了氯化鉀的收得率。也就是說，在高溫情況下，氯化鉀和氯化鎂不再以溶質狀態保留在液相中而以固體析出。其次，由於溫度過高，一水硫酸鎂結晶過細，影響下一工序的澄清。再次，終止溫度過高，延長生產時間，增加煤耗，降低台時生產能力，有害無益。溫度過低，光鹵石結晶不完全，也影響產量。

光鹵石的產量，不僅與終止溫度有關，而且和液溫上升速度有關，這就關係到火力的強弱。火力愈強，溫度上升速度大，水分蒸發也快，鹵水迅速達到終止溫度，台時生產能力就高。火力弱時，溫度上升緩慢，水分緩緩由溶液中揮發出去，但不易達到終止溫度，台時生產能力低，而且溫度不易掌握準確。總之，蒸發最有利的條件是：（1）終止溫度為 124~125°C；（2）火力要強，溶液上升速度快。

蒸發濃縮操作，在鑄鐵圓鍋中進行（如用平鍋或其他近代

化的蒸發設備更好)，先將混合鹵導入預熱鍋中，利用烟道余熱預熱混合鹵。然後再打入蒸發鍋中，用直接火加熱。鹵水在蒸發過程中，溫度達到 $115^{\circ}\text{C}$ 時氯化鈉開始析出，而以 $118\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之間析出最為旺盛， $118^{\circ}\text{C}$ 以後硫酸鎂也以一水硫酸鎂( $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )狀態細微結晶析出，統稱為高溫鹽或高溫結晶。高溫鹽的成分大致如下：

硫酸鎂	氯化鎂	氯化鉀	氯化鈉
10.71	7.51	0.58	65.88%

高溫結晶須要及時撈除，免得附着鍋底，結成鍋垢，影響熱量與鹵水的交換，以致傳熱不良，不但浪費熱量而且能夠發生炸鍋事故。撈鹽最簡單易行的方法，可以把洋鐵鹵勺放入鍋中，在沸騰的情況下，鹽就翻入勺內，每隔數分鐘拿出倒去，重行放入鍋內。同時，把鐵制內徑約20公分、高20公分的小桶掛在鍋的四壁，鹵水沸騰時鹽也可落入桶內。

除了撈鹽以外，加強鏟鍋操作也是十分重要的，鏟鍋效率與鍋鏟的形狀、材料以及操作方法有關。鍋鏟鏟頭的規格常用寬6公分長15公分的，銅質制，這樣便於使用，效果也好。操作時應着重鏟鍋的四壁。撈鹽和鏟鍋工作做得好壞，直接關係到鍋的使用壽命和熱的利用率。

蒸發鹵水時，產生很多泡沫，影響測量溫度的準確性，可以加入少量油渣，破除表面張力，消除泡沫，油渣不能加入過多，否則不利於蒸發。

溫度達到 $120^{\circ}\text{C}$ 後要加強檢查液溫。檢查液溫，常用1.2公尺長的溫度計，溫度計插入深度甚為重要，一般以插入液面20公分左右為宜。

市場購得的溫度計往往誤差很大，使用前必須經過嚴格校準。最簡便的校驗溫度計準確度的方法是：由 $122^{\circ}\text{C}$ 開始逐度取



出該溫度下的濃縮液，略為靜置沉降，至  $92^{\circ}\text{C}$  時，用 500 毫升廣口瓶取出清液若干，在冷空氣或冷水中使它迅速冷卻，檢查光鹵石析出情況，如光鹵石結晶堅密地佈滿全瓶，表示該溫度計在該溫度下光鹵石產量最高，溫度最宜，確定此溫度為該溫度計的蒸發終止溫度。例如，一支新溫度計用上法，逐度進行檢驗，發現  $127^{\circ}\text{C}$  時光鹵石析出情況最好，那末使用時，就以  $127^{\circ}\text{C}$  出鍋。換句話說，該溫度計上指示的  $127^{\circ}\text{C}$  相當於標準溫度計  $125^{\circ}\text{C}$ ，其誤差為  $+2^{\circ}\text{C}$ 。在實際生產中也可用這種方法來檢查蒸發終止溫度是否準確。這是一種簡便易行的檢查方法。

### (三) 保溫沉淀

自濃縮鍋內放出的濃縮液呈渾濁狀，雖經撈鹽操作，但鹽分含量還是很高的，如不經保溫澄定，勢必影響光鹵石的質量。由下節可知，光鹵石質量低劣，將直接影響氯化鉀的產量，所以保溫沉淀操作極為重要，它是保證氯化鉀產質量的有決定意義的一個工序。

濃縮液在保溫槽中利用它自身的重力而逐漸沉降，沉降速度可以用斯托克斯的沉降公式來表示：

$$V = \frac{2}{9} r^2 g \frac{(d - \rho)}{\mu}$$

- 式中： $V$  = 沉降速度；  
 $r$  = 顆粒半徑（公分）；  
 $g$  = 重力加速度；  
 $d$  = 沉降物密度；  
 $\rho$  = 水的密度；  
 $\mu$  = 粘度（克/公分·秒）

由上式可見，沉降速度沉降物顆粒半徑的平方成正比，也