

鹽业資源綜合利用叢書

从卤水中提制 化工原料和肥料

山东省盐务管理局試驗研究室編

輕工业出版社

鹽業資源綜合利用叢書

从 卤 水 中 提 制 化 工 原 料 和 肥 料

山东省盐务管理局試驗研究室編

輕工业出版社

1958年·北京

內 容 介 紹

这本小册子是山东省鹽务管理局試驗研究室根据試驗研究結果而編写的。小册子中簡明地介紹了从卤水中提制各种化工原料和农肥（包括鈣鎂肥、氫鎂肥、高級混合化肥、硫酸鈣、精制氯化鎂、硫酸鉀、硫酸鎂、氯化鈣、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋁、無水石膏水泥、耐火磚、氧化鎂、氯化鉀、凍制芒硝等16种）的方法。

对鹽業資源加以綜合利用，各地鹽坊大搞化工厂，以从鹽卤中提制各种化工原料和农肥，是制鹽工業的一个重要發展方向。这本小册子所介紹的制造方法，一般地不用或很少用机械設備，操作簡單，易于建厂制造，适合于鹽坊生产化工原料和农肥时参考。

这本小册子可供全國各地鹽坊、化工厂、农肥厂的工人、生产技術人員，制鹽科学研究部門試驗研究人員和有关学校师生参考。

鹽業資源綜合利用叢書
从卤水中提制化工原料和肥料
山東省鹽务管理局試驗研究室編

*

輕工業出版社出版

（北京市廣安門內白廣路）

北京市書刊出版業營業許可証出字第 089 号

輕工業出版社印刷厂印刷 新华書店發行

*

787×1092 公厘 1/32 · $\frac{58}{25}$ 印張 · 16,000字

1959 年 11 月第 1 版

1959 年 11 月 北京第 1 次印刷

印數：1—8,000 定價：(1959) 14 元

統一書号：15042 · 470

目 錄

一、鈣鎂肥	4
二、氫鎂肥	6
三、高級混合化肥	7
四、硫酸鈣(石膏)	8
五、精制氯化鎂	10
六、硫酸鉀	12
七、硫酸鎂	15
八、氯化鈣	17
九、碳酸鈣	18
十、碳酸鎂	19
十一、硫酸鋁	20
十二、無水石膏水泥	21
十三、耐火磚	21
十四、氧化鎂	23
十五、氯化鉀	24
十六、凍制芒硝	25

一、鈣 鎂 肥

用盐田15~16度(波美)的卤水,加入石灰(或石灰乳),经过搅动所得沉淀,晾干粉碎就是鈣鎂肥。农业上可以当肥料使用。

石灰,化学名叫氧化鈣,遇水就变成氢氧化鈣。海水中除食盐之外还有很多其他的东西,对于盐质影响最大的,一个是硫酸根,另一个是鎂。在15~16度的卤水里,加入石灰或石灰乳,就和卤水中的鎂及硫酸根起了作用,变成氢氧化鎂和硫酸鈣,这两种东西的混合物就成了鈣鎂肥。剩余的卤水因为主要杂质已经去掉,再用来晒盐,盐质是可以大大提高的。这项試驗我們分做两步进行:第一步試驗鈣鎂肥,第二步試驗用剩余卤水晒盐。由于第二步試驗的卤水須经过濃縮,才能达到饱和并进行晒盐,故短時間內还不能得出結果。现将第一步的初步試驗結果报告如下:

試驗方法

取盐田16度左右的卤水若干,倒入缸或大盆內,加入适量的石灰粉末(須过篩),用木棒充分搅动20分鐘左右以后,放置沉淀。等到沉淀完全,缸內的水澄清,将上层的清液取出,再将剩余的沉淀过滤,母液淋完,用淡水将沉淀洗几次,取出晾干粉碎即可。

洗涤方法:过滤时在竹篩或其他漏水的东西上面,盖上一层白布,篩下用大缸或大盆接水,将沉淀物倒在布上,等到母液淋完,再加清水搅拌洗涤,反复洗几次至不含盐分为止。

经过情况

这项試驗作过几次,现将有代表性的两次結果有关材料列

表如下:

次 数	卤 水		加入石 灰数量 (克)	产干钙 镁肥量 (克)	每公升卤 水制干钙 镁肥量 (克)	每公升卤 水用石灰 量(克)	每制一吨 干钙镁 肥用卤 水数量 (立方米)	每制一吨 干钙镁肥 用石灰数 量(吨)
	浓度 °Bé	数量 公升						
1	16.5 80	7.5	109	235	31.39	14.5	31.9	0.46
2	16.1 80	20.0	290	610	30.50	14.5	32.3	0.46

- 注: 1. 所用卤水和加入石灰的数量, 以公升和克计算不便, 可按每100斤卤水加入石灰1.3斤的比例加入。
2. 第二次用的石灰是根据第一次加入量加的, 因卤水浓度较低, 故石灰量稍多。
3. 加入石灰乳所得成品质轻, 既不容易沉淀, 又不容易过滤, 不如加固体石灰沉淀的快。

附 流 程 图:

16度(波美)左右卤水加入石灰粉末→搅拌、沉淀→将沉淀物过滤淋卤→洗除盐分(不洗亦可)→晾干粉碎即成。

质 量

次	数	硫 酸 钙	氢 氧 化 镁	氧 化 钙
1		39.90	38.31	0.99
2		42.52	31.74	4.65

注: 所用卤水不是由海水直接晒成的, 而是在盐田卤池中取的, 内中可能含有“卤成分”。

讨 论

根据试验结果, 得出以下初步结论。

1. 16度(波美)以上的卤水, 每产一吨干钙镁肥, 约需

32立方米。

2. 每产一吨干鈣鎂肥，約需石灰0.5吨。

3. 制造鈣鎂肥剩余的卤水，因已去掉主要杂质，用来晒盐，對於盐質可以提高。

二、氫 鎂 肥

氫鎂肥的制造，系利用苦卤中的鎂和石灰（氧化鈣）变成氢氧化鈣起作用而成氢氧化鎂（即氫鎂肥）。用盐田苦卤（35度左右）制造或用熬鉀鎂肥剩余的苦卤制造都可以。質量方面，还是用熬完鉀鎂肥后的余卤制比較好些，因为苦卤中的其他杂质，大部分已經去掉，剩下的氯化鎂最多，同时由於石灰乳中的氢氧根和氯化鎂的鎂結合成氫鎂肥。这就剩下了石灰中的鈣和氯化鎂中的氯，这两种东西又結合为氯化鈣，所以制氫鎂肥后的母液，再行熬制即可得无水氯化鈣。

制 造 方 法

将熬完鉀鎂肥或氯化鈣以后的母液，放入水缸或其他的容器中（不要放的太滿，以免攪拌时溢出）加入石灰乳，随加随不断地攪拌；約20~30分鐘后，靜置沉淀。俟澄清后，將上层清液取出（这种清液不可廢弃，留制氯化鈣），沉淀过滤。过滤完毕，將沉淀放在桶（或缸）中用清水洗几次，然后脫水（去掉水分）烘干或晒干粉碎而成。

注：石灰乳配制方法，先将石灰块变成粉末，过篩去掉石块等物，然后用水調和成稀糊狀。

附流程图:

制鉀鎂肥或氯化鉀后的母液加石灰乳→攪拌、沉淀→過濾
→洗滌→脫水、烘干、粉碎→成品。(濾液留制氯化鈣)

質 量 含氫氧化鎂90%以上。

討 論

1. 用石灰乳處理制鉀鎂肥后的余鹵，可制得純度很高的氫鎂肥。

2. 如用鹽田苦鹵作原料，加石灰乳后的沉淀，必須多洗幾次，以去掉氯化鈉。

3. 用石灰乳在濃度較高的溶液中，比用石灰粉沉淀較快。

4. 每100斤母液苦鹵加石灰13~15斤。

5. 每100斤苦鹵可制成氫鎂肥14~17斤。

6. 用此法可副產氯化鈣溶液，再熬制成為無水氯化鈣。

三、高級混合化肥

這項產品，是將鈣鎂肥和光鹵石混合在一起的產物。因為光鹵石含鉀量較多，與鈣鎂肥混合后，鉀、鎂、鈣三種元素的含量都較多，便成為一種肥效較大的混合肥料。

用七份鈣鎂肥（用較細的羅篩過）再加上三份光鹵石，成7:3的比例，攪拌混合，即兌成高級混合化肥。這樣的產品，含鉀量在18~20%，較鉀鎂肥、鈣鎂肥、氫鎂肥的含鉀量都高，肥效自然較大，如果在鈣鎂肥中兌上粗鉀，則效果一定較兌光鹵石更好。

附流程图:

光鹵石兌入鈣鎂肥→充分攪拌使其完全混合即成。

四、硫酸鈣（石膏）

硫酸鈣是个化学名詞，平常我們叫石膏的就是硫酸鈣。石膏有很多用途，它可以作肥料、擦光粉、玻璃、水泥等等，橡胶工业、造纸工业也都用它。

大量的硫酸鈣是天然产品，如湖北、湖南都有石膏矿。我們盐田中生产硫酸鈣，是在制盐过程中的副产品，过去沒有人注意利用它，大部是扔掉不要，現在經過简单的加工，便可以制造出質量很好的成品。

盐田硫酸鈣的来源，是由海水中自然沉淀出来的，卤水到15~16度（波美）的时候，它就开始和卤水分离出来，到21度（波美）时，卤水中的硫酸鈣就大部析出来了。平常盐田卤池里，过些日子就有一层东西生长出来，这就是硫酸鈣，我們也叫它硝皮子。要在盐田里制造硫酸鈣，平日要收集硝皮子堆存起来。要作出質量高的成品来，就必须把卤池池底整理好，不要泥沙混在硝皮子当中去。

鹽田硫酸鈣制造方法

用大口矮磁缸一口或其他容器，将收集起来的硝皮子放在缸內少半缸，再倒入海水，倒到七、八成滿后，就用木棍攪动三几分鐘，趁泥沙尚未沉淀即将缸傾斜倒出混水。再加入海水攪动，如前法倒出混水，反复洗滌至洗液不再混濁时，需将水倒淨，然后再用清水洗三数次以去掉盐分。洗完后将沉淀撈出晾晒（如不急於生产最好晒干），再放在鍋內用火炒，炒到变成灰白色，再炒到不变色为止。将炒干的硫酸鈣粉碎，越細越好，为了均匀，用最細的罗过一次，所得粉末就是产品——无水硫酸鈣。

這項制造过程，我們有系統地作了兩次，現將試驗結果列

下：

次 数	原硝皮 重 量	产硫酸鈣 重 量	收回率	比 重	硬化時間 (分鐘)	硬化結果
1	100	80	80%	3.0	9	良 好
2	1000	230	23%	2.7	9	良 好

注：1. 第一次的硝皮子因为含沙較多，故比重大了；第二次硝皮子較湿，故收回率少了。

2. 硬化是將所得产品粉末，加入适当的水攪拌后硬化（加水 比例按50%）。

附 流 程 图：

硝皮子→海水洗滌去泥沙→淡水洗滌去盐分→晾晒炒干→粉碎过罗即成。

两次产品质量

	不溶物	硫酸鈣
第一次	—	89.5%
第二次	3.0%	90.87%

討 論

根据試驗結果得出以下的結論：

1. 盐田中自然沉淀的硝皮子，經過以上处理后，可以制成良好的工业用品硫酸鈣。

2. 以現在池底情况所产的硝皮子，大約四吨可制一吨无水硫酸鈣。如果池底加以改進，减少了泥沙，还可以多产。

3. 在洗滌时，如能将沙子和青苔皮除淨，質量还可以大大提高。

4. 制法简单，成本低，可以大力推广。

意見

根據膠州灣現有鹽田 1,780 付，每付鹽田產硝皮 6 噸，合計約產 11,000 噸左右，能制無水硫酸鈣約 3,000 噸。如果按產鹽 50 萬噸所用鹵水的含硫酸鈣量計算，全部析出來大約能產 15,000 噸。

由於這項操作簡單，用不着什麼設備，初步意見可由生產組自己洗制，平日將硝皮子撈出來堆在一旁，等雨季到來後鹽田的零活少了，即可進行洗制工作。這樣就無須多加人工，只發給各組鍋、鏟、風箱、煤、缸等物即可。

關於粉碎過羅的操作，不能由各組進行，須成立一個專門機構負責進行這項操作，否則設備大花費多，經濟上不合算。

在分配鹽斤產量任務時，將這項產品同時分配，每付鹽田可按 1.5~2 噸成品計算。

五、精制氯化鎂

氯化鎂是一種用途很大的化工原料，做瓷器、耐火材料、消毒劑、滅火劑、氧化劑等都可以，現在它也是製造人造大理石的主要原料。鹽田中氯化鎂很多，大量存在於苦鹵中，制鹽剩餘的苦鹵，含氯化鎂很多，但其中還含有不少的其他雜質，直接用來製造氯化鎂，還須增加工序。現在鹽田中鉀鎂肥廠很多，利用熬過鉀鎂肥剩餘的母液，精制氯化鎂很合適，因這種母液的氯化鎂含量約在 20%，把這種母液保存起來，留作精制氯化鎂是有必要的。

製造方法

將熬完鉀鎂肥或氯化鉀後剩餘的母液，倒入鍋中加熱，熱至 50~60°C 以後，即加入氯化鈣和漂白粉的水溶液，隨加隨

攪，不可一次倒入，以免反應不完全（加入氯化鈣和漂白粉是因母液中，還含有3~4%的硫酸鎂和部分有機雜質，氯化鈣與硫酸鎂化合，生成硫酸鈣沉淀以除去硫酸根和其他雜質。）。攪拌約15分鐘過濾，過濾後的雜質（沉淀物）丟掉不要，濾液繼續熬煮，溫度達到140°C以後，即停止加熱，放冷後，六水氯化鎂的精品就析出來了。

附 流 程 圖：

鉀鎂肥或氯化鉀的母液→加熱至50~60°C時加入氯化鈣和漂白粉混合溶液→隨加隨攪，攪拌15分鐘→過濾→雜質沉淀丟掉→過濾後的溶液加熱至140°C停止加熱→冷卻即成。

質 量

質量如下表：

硫 酸 根	氯 化 鎂	氯 化 物	水
微 量	96.18%	微 量	3 %

討 論

1. 熬完鉀鎂肥或氯化鉀以後的母液，經過簡單的處理，去掉雜質，制得純度很高的氯化鎂。

2. 每100斤苦鹵加入2.5~3斤氯化鈣和漂白粉。氯化鈣和漂白粉的比例是4:1，即用4斤氯化鈣要用一斤漂白粉。用時稍加水溶化較好。

3. 可用制氫鎂肥後的母液代替氯化鈣液，每100斤苦鹵加入20~25斤氫鎂肥母液。

4. 按照理論數字計算，每100斤母液可制氯化鎂17~20斤。

六、硫 酸 鉀

(一)

生产硫酸鉀，可以完全用盐田中的原料，如苦卤、石膏来制造。硫酸鉀的用途也很多，它可以制造化学药品和試药、医药品、玻璃、肥料等。

制 造 方 法

在盐田中制造硫酸鉀的方法，一般說来較比麻煩一些，手續多一些；但也不是很困难，只要把制造流程中的几个环节分別清楚，掌握好，就很容易了。现将制造步骤列下：

1. 取盐田中80度（波美）的苦卤若干，放入鍋中加热濃縮，但溫度不能很高，最好在90~100°C之間，因为溫度高了，硫酸盐就析出来了，用較低的溫度就可能避免；同时在蒸发过程中，应将析出的氯化鈉随时撈出，以免結成鍋垢。至濃度达到波美33.3度以上，即比重1.3左右时，即停火趁热过滤（可用竹篩上蓋白布将溶液倒入即可）以分离氯化鈉。如果能直接用34度（波美）左右的卤水作原料时，以上手續可以不用。

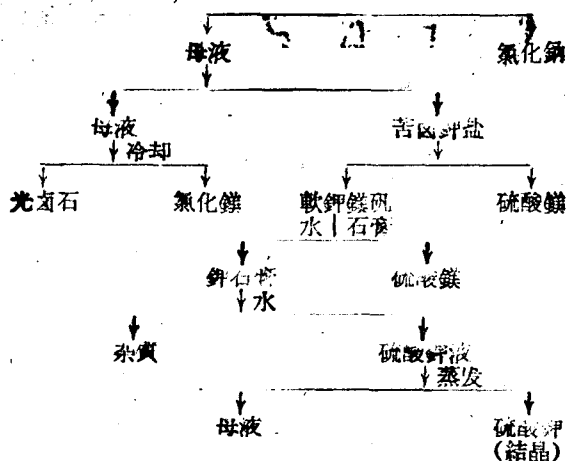
2. 过滤后的母液再加热蒸发，直至127°C附近或再高一些的温度。这时母液中的鉀，就成为杂卤石結晶析出，并進行分离，分离时的溫度应保持100°C左右，不能过低。分离就是将母液与結晶分开，可用过滤法。分离后的母液，再行冷却，即可析出光卤石。

3. 将高温析出的結晶杂卤石和低温析出的結晶光卤石，混合在一起加水溶解（加水数量以将結晶化完为准），这样可起复分解作用，而析出軟鉀鎂結晶（ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）（可作肥料用）。軟鉀鎂矾再加石膏和水，又起复分解作用生

成鉀石膏 ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$)，加以過濾。

4. 將過濾後的鉀石膏再加水溶解，即得硫酸鉀水溶液。然後將其蒸發即得硫酸鉀結晶。鉀石膏加水是溶解其中的硫酸鉀，而與石膏分離。硫酸鉀水溶液蒸發的程度，以有大部分硫酸鉀結晶沉淀時即停止加熱，放冷過濾，即得硫酸鉀成品。

製造硫酸鉀的流程



質 量

含硫酸鉀在90%以上。

討 論

1. 用鹽田苦鹵可以熬制硫酸鉀。
2. 制硫酸鉀的中間產品—軟鉀鎂硃，是一種極好的肥料。
3. 在軟鉀鎂硃中加入石膏量，以軟鉀鎂硃400克加入石膏180克為宜，石膏量約占軟鉀鎂硃的45%。
4. 析出軟鉀鎂硃後的母液可制硫酸鎂。

5. 加水分解軟鉀鎂矾時加水量，每一斤軟鉀鎂矾沉淀加水1.5斤。

(二)

我們又用硫酸鎂水溶液直接處理氯化鉀產制硫酸鉀的方法，作了試驗，其結果列下：

制 造 方 法

取固体氯化鉀放在缸中或別的容器中，加適量清水（按試驗中比例數加），用木棍攪拌使其溶解。再加入已溶解好的硫酸鎂水溶液，隨加隨攪拌，加溫到30~40°C，然後加入氯化鉀使之飽和。這時有白色結晶析出，趁熱過濾以免氯化鉀結晶析出，得出白色或無色結晶即為硫酸鉀，味苦帶咸，過濾之母液冷卻後成光鹵石，可再洗滌為精氯化鉀。

流 程 圖：

氯化鉀水溶液
硫酸鎂水溶液 → 軟鉀鎂矾 → 加溫30~40°C加氯化鉀使之飽和

和 → 趁熱過濾 → 硫酸鉀 → 母液冷卻又得氯化鉀。

質 量

硫酸鉀含純 85%。

討 論

1. 氯化鉀及硫酸鎂均可用苦鹵制得，然後可方便地制得硫酸鉀。

2. 每100斤氯化鉀（不算飽和用的）加161.5斤的硫酸鎂和386斤水（包括溶解氯化鉀及硫酸鎂所用的水）。

3. 熱源用蒸氣或熱水。

4. 每100斤氯化鉀可產硫酸鉀15.6斤。

5. 可否用光鹵石與硫酸鎂制硫酸鉀？

七、硫 酸 鎂

(一)

盐田中因含有大量的鎂和硫酸根，若用来制造硫酸鎂是很方便的。但在未經处理的苦卤中，还含有其他的东西，加之濃度、溫度的关系，制造硫酸鎂就要增加一些手續。但如果濃度适合了，溫度高些，硫酸鎂也能析出来，例如旺产时期，因循环使用老卤，气温虽高，只要稍微下降就出硝針，硝針就是硫酸鎂。溫度适合了，濃度低些，也能析出来。平常冬季老卤井中，也常有一块一块的卤精，这也是硫酸鎂。在这两种情况下，生产硫酸鎂都受到時間和溫度的限制，现在用制造硫酸鉀过程中析出的苦卤鉀盐，和軟鉀鎂矾分解后的母液混合一起，可得饱和的硫酸鎂溶液，这种溶液在溫度 15°C 以下，就析出很純的硫酸鎂。

硫酸鎂有很多用途，最常見的是泻盐、肥料、印刷墨、瓷器、火柴等。

制 造 方 法

将苦卤鉀盐和軟鉀鎂矾分解后的母液（均为饱和硫酸鎂溶液，濃度在波美34度左右）混合一起，置於水缸或别的容器中靜置。如溫度在 15°C 以下，就自然析出无色透明的晶体，过滤，用少量的水洗淨沉淀，可得很純的七水硫酸鎂，質量純度达到90%以上。

附 流 程 图:

饱和硫酸鎂溶液→在气温 15°C 以下結晶→将結晶洗滌去杂质即成。

討 論

1. 盐田苦卤在熬制硫酸鉀过程中，可副产純度很高的硫

酸鎂。

2. 將此硫酸鎂與氯化鉀復分解又可制得硫酸鉀。
3. 每一立方飽和溶液，約可制硫酸鎂 130 公斤。

(二)

我們又直接用高溫鹽分解硫酸鎂進行了試驗，其初步結果列下：

制 造 方 法

從制光鹵石所撈出之高溫鹽取 25 市斤，加入 30% 的淡水（7.5 市斤），充分攪拌使硫酸鎂溶解，過濾，所得之濾液為波美 36 度。在 15°C 溫度下，放置 48 小時，可析出針狀透明的晶體。

這種硫酸鎂可用作瓷器原料、火柴、爆藥、染印用助劑、防水、防火、織物填料、醫藥品、瀉藥等。

附 流 程 圖：

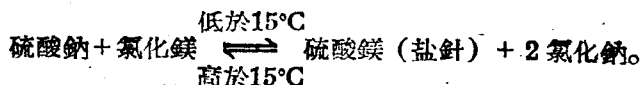
高溫鹽 → 加水溶解 → 過濾出硫酸鎂母液 → 置於 15°C 以下的气温放置冷却 → 撈出結晶即為硫酸鎂。

討 論

1. 鹽田苦鹵熬制硫酸鉀過程中，可副產硫酸鎂。
2. 將此硫酸鎂與氯化鉀復分解，可制得硫酸鉀。
3. 每 100 斤高溫鹽加入 30% 水溶解，可析出硫酸鎂 6 斤。
4. 此法產制硫酸鎂含純 92% 以上。

(三) 鹽田凍制硫酸鎂

鹵水中凍制硫酸鎂之原理，系利用其中所含硫酸鈉與氯化鎂在水溫低於 15°C 時所起之反應。



但這種反應是不穩定的，如果水溫升高，則成為可逆反應，硫酸鎂即溶解了，又恢復到原來形狀，所以產生硫酸鎂須在低