



資源綜合利用叢書

海水綜合利用

楊思來編寫

浙江人民出版社

浙江第二條航線

航線

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

上海至杭州

(航線圖)

海水綜合利用

楊思來編

※

浙江人民出版社出版

杭州武林路196號

浙江省書刊出版業營業許可証出字第001號

地方國營杭州印刷廠印刷·浙江省新华書店發行

※

開本787×1092 1/32 印張6 1/2 插頁5 字數161,000

1960年2月第一版

1960年2月第一次印刷

印數：1—3,000

統一書號：15103·126

定價：(6)五角六分

前 言

在党的“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的鼓舞下，几年来特别是1958年以来，我国在海水资源综合利用方面的工作有了很大的发展。这对促进当前的工农业大跃进和今后工农业的继续大跃进都有重大的意义。为了弄清海水资源的情况，介绍国内外用“土”法或“洋”法综合利用海水资源的一部分生产经验，编者收集、选录和综合了有关这方面的资料和经验，编写成这本小册子，以供各地参考。

应该说明的是：一、这些内容中，有许多虽是比较成熟的经验，可以因地制宜积极推广，但有的资料和数据还不十分详尽，需要在生产实践中不断改进补充，有的需要经过试验后才能推广；二、这里所指的海水资源综合利用，只指利用海水本身的各种有用成分，不涉及利用海水进行养殖和潮汐发电等内容；三、册子中部分资料的选录，未及征得原作者的同意，除向原作者表示感谢和歉意外，特此说明。此外，本书在编写过程中，得到了有关部门的支持帮助，并此表示感谢。最后，由于编者以往对海水资源综合利用工作接触还不很多，知识有限，册子中如有错误的地方，希望读者批评指正。

海水资源的综合利用，是一门新的和有远大前途的工业。在党的正确领导下，依靠群众的积极努力，我国海水资源必将得到很好利用，新的产品和经验必将不断出现，编者热烈希望和其他同志合作，继续收集有关这方面的资料，以满足各地的需要。

編 者

1959年10月

目 录

前 言

一、海水資源綜合利用的意义和方向	1
二、海水資源綜合利用的方法	6
(一)海水的成分	6
(二)提制海水中所含鹽类和元素的五种基本方法	7
(三)綜合利用海水資源的几个工业生产方法	13
(四)从海水中提制的一些主要产品 and 它們的主要用途	21
三、一些主要产品的制造方法	31
(一)氯化鈉的提制方法	31
(二)提制氯化鉀的基本操作方法	53
(三)溴素的提制方法	63
(四)溴化鉀、溴化鈉和溴化鉍的制取方法	87
(五)利用苦卤制取氯化鎂的三种方法	87
(六)提取硫酸鎂的三种方法	90
(七)利用自然冷冻制取硫酸鈉(芒硝)	94
(八)无水芒硝的制取方法	95
(九)硫酸鈣的提制方法	101
(十)利用石膏(硫酸鈣)制造水泥和硫酸	101
(十一)提制氯化鈣的方法	108
(十二)以原鹽等为原料制造純碱的方法	109
(十三)电解原鹽制燒碱	120
(十四)利用苦卤、卤块制取鹽酸的方法	129
(十五)利用卤块制鹽酸后的殘渣燒制鎂砂	149
(十六)用土法制鎂磚	152
(十七)制人造大理石及鎂水泥	152

(十八) 用苦卤和重晶石等土法制取氯化钡	153
(十九) 用苦卤制取碳酸镁	154
(二十) 用苦卤制硫酸钾	155
(二十一) 电解原盐制取金属钠	156
(二十二) 氯酸钾和氯酸钾炸药的生产方法	171
(二十三) 利用卤块和卤块制盐酸后的废气生产漂白粉	174
四、利用海水、苦卤资源制造农肥和农药的方法	177
(一) 利用氯化物(食盐、苦卤、氯化镁)处理明矾石 制取钾肥	177
(二) 几种盐类化肥的土制方法	184
(三) 利用硫酸镁制造钙镁磷肥	185
(四) 以碳酸钡为原料生产氨水肥料	190
(五) 土法制造氯化铵	192
(六) 氢氧化镁的土制方法	193
(七) 利用海水直接产制氢氧化镁肥其他化肥和氧化镁 等产品	194
(八) 农药六六六的制造方法	196
(九) 滴滴涕(DDT)的生产方法	197
(十) 三氯苯、六氯苯和五氯酚钠盐的生产方法	200
(十一) 毒杀酚的制造方法	203

一、海水資源綜合利用的 意义和方向

世界上已发现的化学元素共有102种，而海水中已发现的就含有56种，占一半以上。

海水里有很多“宝贝”。海水不但可以制盐，还可以提制各种现代工业的原料、农业肥料和农药，如炼钢、炼镁和制造镁砖等工业所需要的镁，石油和医药等工业所需要的溴，工农业上都很需要的钾，制造聚氯乙烯、氯丁橡胶、漂白粉和农药等等所需要的氯，国防、陶瓷、玻璃等工业所需要的硼，水泥工业所需要的钙，冶金工业、半导体和电子管工业、原子能和热核能等尖端工业所需要的锂、镓、铀、钍、锆等金属及其化合物。海水中还含有较多的重水，在和平利用原子能中可用来作减速剂，在不久的将来，它还将是热核原子能和平利用上最重要的原料。海水中还含有取之不尽用之不竭的重氢，如能有效地提取和利用，就能成为人类社会今后无穷的动力源泉。从海水制盐后的苦卤（母液）中，还可提制各种肥料，其中主要的是钾肥、镁肥和钾镁混合肥料。如果以年产钾镁混合肥料800万吨、每斤混肥能增产粮食2斤计算，一年就可增产粮食320亿斤，供给7亿人食用，每人可得45斤多。而且用苦卤土制钾镁肥料，成本较低，每斤只有氮磷肥的 $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ 。我国有11,000多公里的海岸线，海水资源十分丰富，如果能把这样丰富的海水资源充分利用起来，就能大大加速工业和农业的发展，增进社会财富。这在我国社会主义建设中的重大政治意义和经济意义，是显而易见的。

解放以来，特别是从1958年工农业生产大跃进以来，我国海水资源综合利用工作在党的正确领导下，有很大发展。到1958年年底，全国各盐区已办起了大、中、小型化工厂1000余个，化工产品由8种增加到80多种，并试制成功了120多种新产品，其中还有不少尖端产品如金属锂、铯、钙、镁和铯盐、铷盐等。我国井盐区的自贡、乐山等化工厂所生产的一级氯化钡的质量很高，已畅销国际市场。自贡化工厂生产的溴素试剂，质量也很好。我国生产的一级试剂溴含氯0.05%，不挥发物0.005%、有机物0.05%、硫酸盐0.005%，含碘极微；而美国的试剂溴含氯0.3%、不挥发物0.015%、硫酸根0.006%、碘0.005%。自贡化工厂研究室用土法试制金属锂也已经成功，纯度达到96%以上，电流效率达90%以上，为我国社会主义建设提供了宝贵的工业原料。目前该厂正在继续进行生产性的大型试验。广东、塘大制成的镁砂、镁砖，耐温已达到2000°C左右。化工部化工设计院一室用电解氯化钠提制金属钠也获得成功，第一批产品已在1958年9月12日生产出来。我国采用“离子交换膜电渗析法”装成了小型海水淡化器的试验，也已获得初步结果。1958年以来我国沿海还办了不少苦卤锂镁肥料厂和其他化工厂，有的并已开始大量生产。

从以上情况可以看出，解放以来特别是1958年以来，我国在综合利用海水资源方面已经取得了显著的成就。但是，我国目前正处在一个伟大的历史时期，国民经济各部门都在继续跃进，综合利用海水资源工作，仍不能满足各方面的要求。而且我国海岸线长，海水资源十分丰富，已利用的还只占可利用的很少一部分。如1958年一年，盐业资源的综合利用有了很大发展，化工产品总产量较1957年增产两倍，但从全国范围来看，苦卤的利用率也还只有25%左右。由此可见，在综合利用海水资源方面，还大有潜力可挖，还大有文章可做。

综合利用海水资源，应根据党的社会主义建设总路线的精

神，坚决贯彻大型企业和中小型企业同时并举、土法生产和洋法生产同时并举等一整套“两条腿走路”的建设方针。1958年春天以来，在党的总路线的鼓舞下，以土法为主和以生产钾镁肥料为主的中型特别是小型化工厂有了很大的发展，高潮从广东和浙江等地开始，很快就普及全国，使海水资源综合利用工作大大发展，使制盐工业从生产单一产品转变为生产多种产品。这就是贯彻党的“两条腿走路”方针的结果。今后应继续贯彻这个方针。在“保证重点”的前提下，应在巩固、提高和举办一些大型化工厂、电解工厂、海水联产工厂作骨干的同时，贯彻自力更生，根据国家和地方的需要和因地制宜等原则，整顿、巩固、提高和举办一些中小型厂（场）；在推广洋法生产的同时，应注意采用行之有效的土法生产，并逐步加以整顿提高，使它向土洋结合和向洋法发展。一般来说，建立中小型厂（场），用土法和用土洋结合的方法进行生产，投资少，收效快，便于利用象苦卤这样不易集中的原料；可以在中央的统一规划下，充分发挥地方的积极作用；可以练兵习武，积累资金，培养技术力量。但建立用洋法生产的大型厂（场）作为骨干，也是十分必要的。在具体贯彻党的这个建设方针时，应根据不同情况有不同的要求。例如在盐类化工产品的生产上，对某些工艺技术比较复杂和产品规格要求较高的，应多采用洋法生产；对某些工艺技术比较简单的产品、可以采用土法生产的、或者原来采用“土法”生产情况良好的，则都可以采用土法生产；有的则可以采取洋土结合或者先土后洋的办法。不论采用那一种方法，都应按照全国一盘棋的精神，根据国家和地方的需要和设备、技术等可能情况来考虑。关于整顿、巩固、提高和发展盐类化工厂的问题也一样，在某种情况下需要以发展为主，以便为整顿巩固提高创造前提；在某种情况下应以整顿、提高为主，为下一步发展作好准备。使之一浪推一浪，后浪推前浪，循着多、快、好、省的大路迈进。

各地在綜合利用海水資源的時候，还应繼續貫徹地方工業為農業生產服務、為大工業生產服務、為城鄉人民生活服务、和為出口服務的方針。為此，鹽類化工應為農業多生產一些肥料和農藥，應為重點工業多生產一些原料，如硼、碘、鋇、鋰、鎂、鈉等等大力增產氯化鈉、溴素、氯化鎂和氧化鎂等化工产品；應為人民生活和出口多生產一些食鹽等等。

根據我國當前國民經濟發展的需要，在海水資源的綜合利用上，还应貫徹1958年年底全國鹽業生產會議上所確定的“大力發展原鹽生產，並在以鹽為主的前提下，綜合利用鹽業資源”的方針。因為氯化鈉是海水的的核心成分，原鹽生產是充分利用這些資源的一個重要方面，它不但是全民需要的生活資料，而且是重要的工業原料和出口商品，是農、牧、漁業所不可缺少的物資，是國家財政收入的重要源泉之一。隨着工農業的全面躍進，鹽在國民經濟中的作用正在一天天擴大。目前原鹽生產的增長，仍遠遠趕不上需要的增長，必須大力增產，以保證供應。因此，在海水資源的綜合利用中，原鹽的生產仍應放在首要地位。如果低估了原鹽生產的重要性，在目前看來，顯然是不適當的。但忽視綜合利用其他方面，不根據需要和有計劃地積極發展海水資源的綜合利用，也是不適當的。就是對原鹽生產來說，綜合利用鹽業資源，也有助於發展原鹽生產，提高質量，降低成本，增加國家積累和鹽民收入。而對綜合利用工作來說，原鹽生產得多，苦鹵就多，綜合利用的原料也多。因此，增產原鹽與資源的綜合利用是相輔相成，可以互相促進的。它們之間不僅沒有矛盾，而且增產原鹽正是解決綜合利用原料不足的重要辦法。1958年的實踐也證明，在鹽業生產中只有貫徹“以鹽為綱，綜合利用鹽業資源”的方針，才能保證原鹽與化工生產的雙丰收。

“以鹽為綱，綜合利用鹽業資源”的方針，對於海鹽區來說，就是要求在大力發展原鹽生產的基礎上，充分綜合利用海水

資源，積極增產化工產品，為國家的社會主義建設提供更多的物質力量。

要很好綜合利用海水資源，還應該在集中領導下，大搞群眾運動，開展技術革新，厲行增產節約，提高產品質量，以達到物盡其用，地盡其利，以保證民食，大力增產化工產品，有力地促進工農業大躍進的目的。一切工作都要在黨的領導下大搞群眾運動，海水和鹽業資源綜合利用工作自然也不能例外。因為只有在黨的領導下大搞群眾運動，才能調動廣大群眾的積極性創造性和巨大的人力、物力、財力，做好一切工作。過去幾年，特別是從1958年以來海水、鹽業資源綜合利用工作的大躍進，也就是在黨的領導下大搞群眾運動的勝利。因此，今后的海水、鹽業資源綜合利用方面，應繼續在黨的領導下大搞群眾運動，絕不能絲毫放鬆。

只要我們在黨的領導下，循着黨的社會主義建設總路線，繼續堅持政治掛帥，大搞群眾運動，堅決貫徹執行黨的方針政策，就必將在海水資源的綜合利用方面掀起一個新的高潮。它將使我國不僅在原鹽的產量上，躍居世界先進行列，並使我國在利用海水、苦鹵資源提煉工農業所需要的產品種類和數量上，也躍居世界先進行列，趕上和超過某些最發達的資本主義國家。

二、海水資源綜合利用的方法

(一) 海水的成分

根据苏联科学家維諾格拉多夫的研究材料，海水中已經定量的48种元素的平均化学成分如下（按重量百分比計算）：

氧	86.82	氫	10.72
氯	1.89	鈉	1.056
鎂	1.4×10^{-1}	硫	8.8×10^{-2}
鈣	4.0×10^{-2}	鉀	3.8×10^{-2}
溴	6.5×10^{-3}	碳	2.0×10^{-3}
鋇	1.3×10^{-3}	硼	4.5×10^{-4}
氟	1.0×10^{-4}	硅	5.0×10^{-5}
鉀	2.0×10^{-5}	鋰	1.5×10^{-5}
氮	1.0×10^{-5}	碘	5.0×10^{-6}
磷	5.0×10^{-6}	鋅	5.0×10^{-6}
銀	5.0×10^{-6}	鐵	5.0×10^{-6}
銅	2.0×10^{-6}	砷	1.5×10^{-6}
鋁	1.0×10^{-6}	鉛	5.0×10^{-7}
錳	4.0×10^{-7}	硒	4.0×10^{-7}
鎳	3.0×10^{-7}	錫	3.0×10^{-7}
銻	2.0×10^{-7}	鉍	2.0×10^{-7}
鈷	1.0×10^{-7}	鉬	1.0×10^{-7}
鈦	$< 1.0 \times 10^{-7}$	銻	$< 1.0 \times 10^{-7}$
釩	5.0×10^{-8}	鎳	5.0×10^{-8}
鉍	4.0×10^{-8}	銻	3.0×10^{-8}

鈷	3.0×10^{-8}	鎳	3.0×10^{-8}
鉍	2.0×10^{-8}	銻	2.0×10^{-8}
汞	3.0×10^{-9}	銀	4.0×10^{-9}
金	4.0×10^{-9}	鐳	1.0×10^{-14}

上列各項元素，含量最多的為氧，最少的為鐳。但由於海水數量很大，而且不斷由河流匯集補充，因此，即使是其中的微量元素，如能進行集中提制，也是一個驚人的數字。例如僅多於鐳的金，在1米³海水中含量不過6毫克，但據瑞典化學家阿爾尼阿斯的估計：全世界海水中的含金量有8,000,000,000噸之多。

一般海水中水分占96%左右，固體物質總量約占4%，其中氯化鈉（原鹽）又約占3%。

在前列已經定量的48種元素中，前面10種是海水的主要成分。由它們（除氧和氫以外）所形成的主要化合物，有氯化鈉、氯化鎂、硫酸鎂、硫酸鈣、氯化鉀、碳酸鈣、溴化鎂等，人們把它們統稱為鹽類。它們的含量大致如下（按干燥物質量百分比計算）：

氯化鈉	77.759%	氯化鎂	9.363%
硫酸鎂	6.458%	硫酸鈣	3.598%
氯化鉀	2.109%	碳酸鈣	0.345%
溴化鎂	0.217%		

（二）提制海水中所含鹽類和元素的五種基本方法

目前提制海水中所含鹽類和元素的方法基本上有五種：

- （1）把海水蒸發濃縮，使各成分分別析出；
- （2）加入某種原料以提制某種成分；
- （3）利用相互粘附力以提制某種成分；
- （4）利用離子交換樹脂的作用，使某些成分分離；
- （5）利用動植物的繁殖，採取某種成分。

蒸發流縮是我們最常用的方法。例如：海水濃縮到10°Be'

（注一），石膏開始析出；到25.8°Be'，氯化鈉開始析出，石膏

也繼續析出；到 $28.5^{\circ}\text{Be}'$ 以後，氯化鎂和硫酸鎂等就開始析出，氯化鈉也繼續析出；全部的鎂常以硫酸鎂形態陸續與石膏一起析出。從表 2—1 所列塘沽原久大鹽田所產石膏中的含鎂量可以知道鎂和石膏彼此不容易分開的情形：

表 2—1 塘沽原久大鹽田所產石膏的含鎂量

采 石 膏 處	石 膏 中 所 含 氧 化 鎂 %	采 石 膏 處	石 膏 中 所 含 氧 化 鎂 %
3 號調節池	0.16	8 號調節池	0.72
4 "	0.13	9 "	0.24
5 "	0.33	結 晶 池	0.17
6 "	0.18	配水溝沉淀	0.14
7 "	0.52		

據另一資料，真空蒸發罐的鍋垢所含氧化鎂為 0.18—5%。苦鹵加熱濃縮後放冷的析出物，主要是氯化鈉、石膏、硫酸鎂，其母液則含氯化鎂、氯化鉀、溴化鎂等。此外苦鹵還含有鋰、鈉、硼、重水等等，含量要比海水中的含量高的多。

表 2—2 鋰、鈉等物質在海水中和在苦鹵中的含量比較表

物 質 名 稱	海 水	苦 鹵
鋰	0.1—0.2 毫克/公升	8 毫克/公升
氯 化 鋰	0.6—1.22 "	36.7 "
鈉	0.035 "	0.87 "
氯 化 鈉	0.050 "	1.23 "
硼 酸	0.025—0.05 克/公升	1.49 "

苦卤在进一步濃縮中，鋰更濃集。例如：在光卤石母液中或碳酸鎂廢液中，即濃集有海水含鋰量的最大部分，可作提制鋰的原料。

苦卤中所含的鉀，一半与高低溫盐同时析出，另一半則与光卤石一起析出。如果除去硫酸根，則全部的鉀都集中到光卤石。

据吉村的研究（注二），硼的分布情况如表2—3表2—4所示。在苦卤濃縮产制高低溫盐的过程中，有一部分硼会在蒸汽中飞散。

表 2—3 不同濃度卤水的含硼量表

原 海 水	3.3°Be'	0.032克/公升
1 号 卤 水	9.7 "	0.04 "
2 "	12.8 "	0.128 "
3 "	15.5 "	0.159 "
4 "	19.0 "	0.219 "
5 "	22.0 "	0.266 "
6 "	25.0 "	0.338 "
7 "	28.7 "	0.710 "
8 " 苦卤	33.0 "	1.125 "

表 2—4 每米³ 海水的产品含硼量表

厘 分	生 产 量 (公升)	硼 酸 (克/單位量)	分 布 (%)
海水 (3.5°Be')	1000	0.028	100.00
卤水 (17°Be')	200	0.140	99.81
氮 化 鈉	32.3	0.039	4.50

苦卤 放冷析出物	2.42	0.478	4.13
生苦卤 (33°Be')	15	1.728	92.57
苦 卤 鉀 鹽	2.33	1.581	13.16
光 卤 石	1.0	0.243	0.95
光 卤 石 母 液	5.6	2.545	50.90

加入某种原料以提制某种成分的方法，也是普遍采用的。例如把石灰乳加入卤水或苦卤中，可得氢氧化镁沉淀；再通入二氧化碳气，又可得碳酸镁。把碱厂廢液氯化钙加入苦卤，则硫酸根和钙结合成为石膏而析出。通氯气于卤水或苦卤中，则溴素游离。把老卤兑入新卤，则有硫酸镁析出。等等。

利用相互粘附力的方法提制特种成分的情况也不少，如在海水添加硅酸胶体 (Silicagel) 或使生成氢氧化铁沉淀，都能吸着海水中的金银。

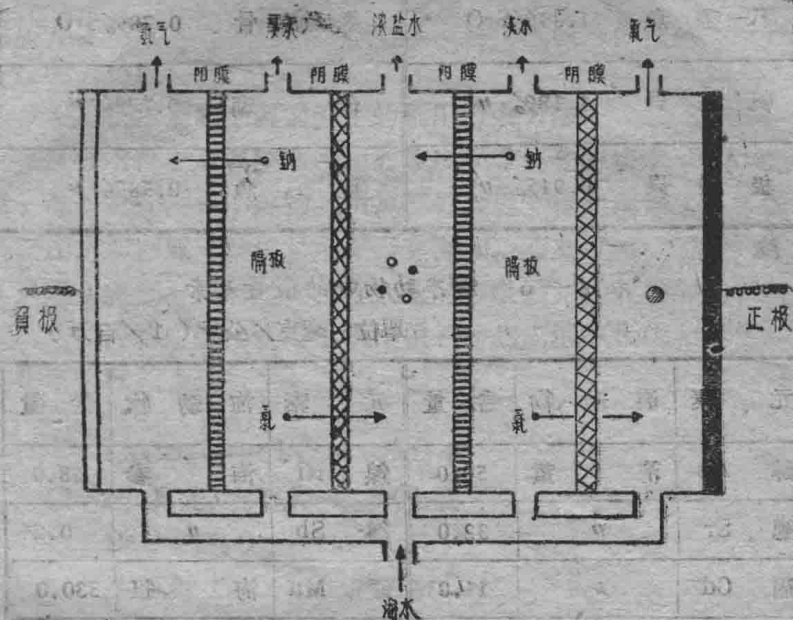
利用离子交换树脂的作用使某些成分分离的方法，正在飞速发展，不久的将来，定会创造出强力的离子交换树脂，来提制海水中的各种稀有元素。

中国科学院化学研究所于1958年装成了小型的海水淡化器，經試驗，已获得初步結果。这对今后設計强力的海水淡化装置来大规模地综合利用海水资源有重要意义，对国防和远洋航行也有重要意义。因为使用这种装置，可使船舰用不着再从陆上运去沉重的淡水，而只要把海水淡化就好了。

海水淡化法又叫离子交换膜电渗析法。所用的海水淡化器如图2所示。在阴离子交换膜和阳离子交换膜之間的是隔板；两端放上直流电的正负电极。当海水流过隔板时，海水里的盐分——氯化钠，受电流的作用，钠离子穿过阳离子交换膜，进入中間的隔板层跑向负极；氯离子穿过阴离子交换膜，进入中間的隔板

层，跑向正极。离子交换的结果，在正极上产生氯气，在负极上产生烧碱和氢气；除了中间的隔板层里的海水成为盐分更浓的盐水外，两边隔板层里的海水就都淡化为淡水。

图 2—1 海水淡化器



海水淡化器并不只能用在淡化海水，其他如制备无机化合物，从芒硝制烧碱和硫酸，分离钾和钠，大规模地从溶液中回收放射元素等都可应用它。

利用动植物繁殖以采取特种成分的方法，是很有意义的。例如硅藻是一种海产植物，它的表面有吸附金银的作用。如能查明这种硅藻的生活条件，用人工方法把它繁殖，则等于人造金矿。我们知道，海水里含碘很少，但海藻却是制碘原料。就海水中的含量而言，氯化钾比氯化钠少得多，约为氯化钠的 2.7%，但一般海藻之中含钾量反而比含钠量多。从海鱼贝等骨骼的成长情况

可看出石灰質的沉积。而鋇盐正是协助石灰質沉积所必需的媒体。这种生理现象，使海魚貝含鋇特多。表2—5为几种魚貝所含氧化鋇的情况。

表2—5 几种魚貝含氯化鋇量

八帶魚	1.39% SrO	墨魚 鯊骨	0.78% SrO
帆立貝	1.18% "	珊瑚	0.70% "
板屋貝	0.91% "	鮑魚	0.58% "

表2—6 海产动物中的微量元素

單位：毫克/公斤(1/百万)

元 素	海 动 物	含 量	元 素	海 动 物	含 量
砷 As	海 蜇	50.0	鎳 Ni	海 参	38.0
鋇 Sr	"	32.0	銻 Sb	"	0.24
鎘 Cd	"	11.0	錳 Mn	海 胆	530.0
鈷 Co	"	7.1	鍺 Ga	"	0.7
鉻 Cr	"	1.3	鉬 Mo	海 胆 (Sea—Anemone)	18.0
鋅 Zn	"	1500.0	鉛 Pb	"	43.0
鐵 Fe	海 綿	2500.0	鉍 Tl	"	0.03
铋 Bi	"	0.6	金 Au	星 魚 (Star-fish)	0.03
鈦 Ti	"	8.4	銀 Ag	勒 魚	11.0