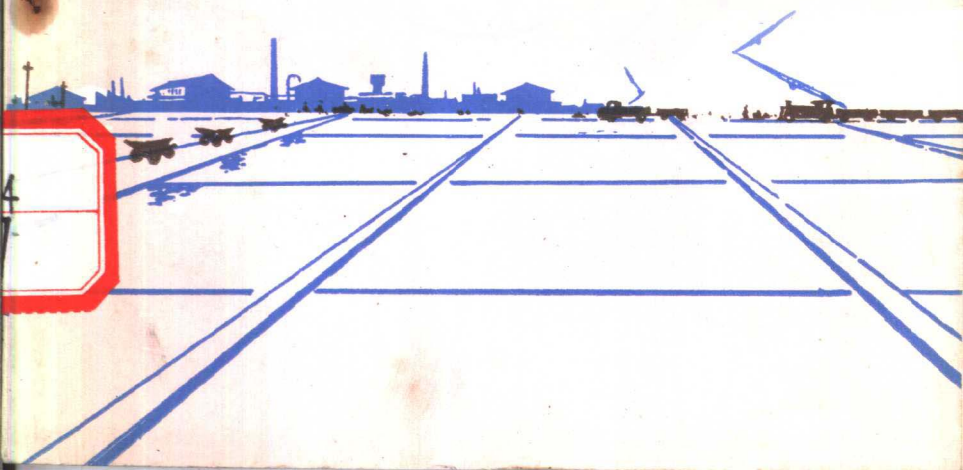


~~1971~~

苦卤的综合利用



苦 卤 的 综 合 利 用

天 津 市 汉 沽 盐 场 编
天 津 市 制 盐 工 业 研 究 所

天 津 人 民 水 族 社

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。



前 言

在毛主席革命路线的光辉照耀下，我国社会主义革命和社会主义建设欣欣向荣，全国形势一派大好。

盐业战线同全国一样，也是一片繁荣景象。广大盐业工人、革命干部和革命技术人员，遵照毛主席关于“自力更生、艰苦奋斗”的教导，大搞技术革新和技术革命，在祖国漫长的海岸上筑起了一座座盐山，在辽阔的海滩上耸立起了一幢幢厂房，浩瀚的大海正在为我们社会主义祖国献出丰富的宝藏。

战斗在盐业战线的广大工人，认真读马列的书，读毛主席的书，深入开展思想和政治路线方面的教育，不断地提高路线斗争觉悟，在开发海洋资源的战斗中不断做出新贡献。

为了适应海洋化工蓬勃发展的大好形势和盐化工人为革命学技术的需要，我们编写了《苦卤综合利用》这本普及读物，概括地介绍了我国苦卤工业的发展情况和目前苦卤工业几种主要生产产品的生产方法。供盐业工人参考。

本书共分六章：苦卤工业的概况；氯化钾；溴素；苦卤中镁盐的利用；无水硝以及苦卤中的微量元素。在编写过程中得到有关单位的积极支持和热情帮助，在此表示衷心感谢。

由于我们学习马列主义、毛主席著作不够，调查研究不广泛，书中一定存在不少缺点错误，诚恳地希望广大读者批评指正。

天津市汉沽盐场
天津市制盐工业研究所

目 录

第一章 苦卤工业的概况	1
第一节 丰富的海水化学资源	1
第二节 苦卤的来源及用途	2
第三节 苦卤工业的发展情况	3
第二章 氯化钾	9
第一节 氯化钾的性质、用途和原料	9
第二节 从苦卤中提取氯化钾的方法	10
第三节 兑卤法生产氯化钾的工艺过程及设备	16
第三章 溴素	39
第一节 溴素的性质和用途	39
第二节 提取溴素的方法	42
第三节 水蒸汽蒸馏法制溴的工艺过程	47
第四节 水蒸汽蒸馏法制溴的主要设备及流程	51
第四章 苦卤中镁盐的利用	55
第一节 氯化镁	55
第二节 金属镁	60
第三节 硫酸镁	65
第四节 用氯化镁生产的其它镁盐	68
第五章 无水硝	75
第一节 无水硝的性质、用途和原料	75
第二节 利用盐田卤水制硝	75
第三节 利用高低温盐制硝	81
第六章 苦卤中的微量元素	90

第一章 苦卤工业的概况

第一节 丰富的海水化学资源

碧波银浪红霞飞，祖国海洋尽朝晖。

从鸭绿江口到北仑河畔，长达一万四千余公里的海岸线，曲折绵延。伟大祖国的海洋，浩浩荡荡的万顷波涛，为我们储存着无穷无尽的宝藏。

浩浩大海，蕴藏着丰富的化学资源。

地球表面上70%的面积被海洋占据，在平均3800公尺深的大海中，蓄存着约十三亿七千万立方公里海水。然而，清澈蔚蓝的海水却是又苦又咸，这是因为它含有3.5%左右的无机盐类。如果把所有海水中的盐分都提取出来，铺在陆地上，那么陆地可以盖上一百五十公尺厚的盐层。可见海水中储存的化学资源真是取之不尽，用之不竭。

目前世界上已发现的105种元素中，海水中就有77种之多。可是海水中各元素的含量相差很大，氯和钠最多，占85%。有的元素含量甚微，如每立方米海水中含铀3毫克，含金仅有0.004毫克，但它们的总量却是很可观的，海水中总含铀量有四十亿吨，总含金量达六百万吨。

海水中主要元素含量见表1。

海水中主要盐类组成见表2。

海水中蕴藏着这么丰富的化学资源，人们早就对它进行了研究和开发。我国海岸辽阔平坦，一望无际，为海水综合

利用创造了极为有利的条件。

第二节 苦卤的来源及用途

从表 2 中可以看出,海水中含有 2.7% 的氯化钠,即我们常见的食盐。它不仅是我们日常生活中的必需品,而且是化学工业的基本原料。海水进入盐滩以后,经过日晒风吹,蒸发掉水分,渐渐地浓缩。我们常把浓缩后的海水称做“卤水”。当卤水浓度达到 $25^{\circ}\text{Be}'$ (波美度)* 时,氯化钠达到饱和,开始结晶析出。再继续蒸发,氯化钠继续析出,卤水浓度逐渐升高,卤水中氯化钠含量逐渐下降。为保证析出食盐的质量,当卤水浓度达到 $28.5-30^{\circ}\text{Be}'$ 时不再使用而把它排出。这种卤水中氯化镁含量较高,味苦,习惯上称为“苦卤”。每生产 1 吨食盐要副产 0.6—1 立方米苦卤。

苦卤是浓缩析盐后的海水,海水中含有的七十多种元素大多数都富集于这里,因此,苦卤中含有很多经济价值很高的化学成分。例如:有制造炸药、农肥和各种钾盐的原料——氯化钾;有医药、农药及石油工业中必不可少的原料——溴素;有制造各种耐火材料和冶炼金属镁的原料——氯化镁;有染料、皮革及日用化学工业中大量应用的芒硝以及原子能尖端工业中急需的各种微量元素:铀、锂、碘等等。利用苦卤为原料生产各种化工产品的工业称为苦卤工业。目前,苦卤工业的主要产品有氯化钾、溴素、无水硝及氯化镁等。发展苦卤工业是开发海洋化学资源的重要途径。苦卤工业在国民经济

* 波美度——表示溶液浓度的一种方式。用 $^{\circ}\text{Be}'$ (Baume' 的缩写) 作符号。

发展中占有重要的地位。

苦卤综合利用产品的用途见图1。

第三节 苦卤工业的发展情况

我国虽然有丰富的海水资源，但在解放前漫长的岁月里，由于帝国主义的侵略和压迫，以及国民党反动派的统治，使我国海水及苦卤综合利用工业处在极端落后的状态。1936年，日本帝国主义在我国旅大地区建了一座“加里”工厂，是当时唯一的苦卤工厂。厂房破烂不堪，设备简陋，生产方法落后，只能生产半成品。劳动环境十分恶劣，许多工人因劳累过度和饥寒交迫而昏倒在卤锅里被活活烫死，这是日本帝国主义掠夺我国海洋资源，残酷压榨并残害我国劳动人民的又一罪证！

“一唱雄鸡天下白”，万里海疆金光闪。

伟大领袖毛主席领导全党和全国人民，经过几十年的浴血奋战，终于打败了国内外的一切敌人，推翻了压在中国人民头上的三座大山，建立了中华人民共和国。中国人民从此站起来了！

解放后，在毛主席的英明领导下，我们伟大祖国发生了重大的变化。苦卤综合利用工业也从无到有、从小到大地发展起来了。特别是在一九五八年，在毛主席亲自制定的“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的指引下，广大盐化工人开展了轰轰烈烈的大搞海水综合利用的群众运动，在很短的时间内就办起了一批大大小小的苦卤工厂，生产出大量工农业急需的化工产品。

但是，叛徒、内奸、工贼刘少奇却拚命推行“洋奴哲

学”、“爬行主义”、“专家治厂”、“技术第一”等反革命修正主义路线，散布综合利用是“不务正业”的反动谬论，大刮“关、停、并、转”的反革命妖风，造成一些盐场“重盐轻化工”的现象，影响了苦卤综合利用工业的迅速发展。

在无产阶级文化大革命中，广大革命群众狠批了刘少奇的反革命修正主义办企业路线，使苦卤工业沿着毛主席的无产阶级革命路线飞速发展起来。盐化工人发扬了敢想、敢干的彻底革命精神，自己动手革新设备，按装设备，逐步实现了机械化生产，新产品不断增加，产品的质量和产量不断提高，使苦卤工业的几种主要产品的生产都发生了根本的变化。

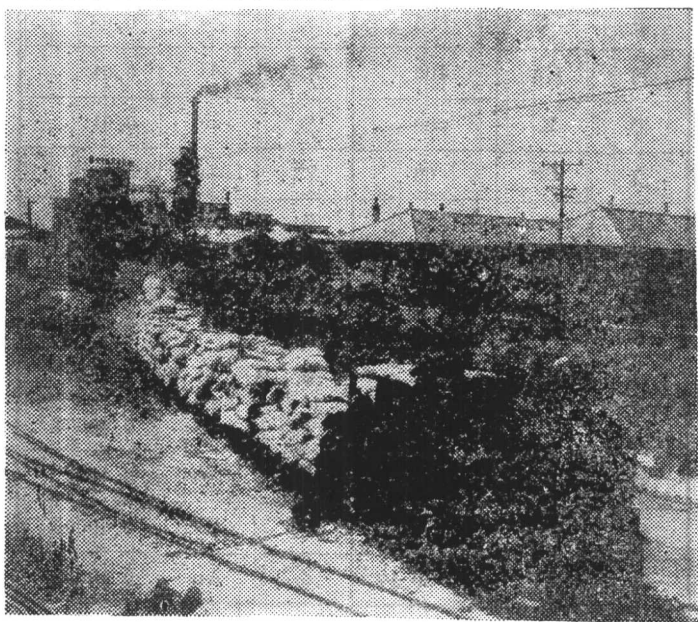
氯化钾是解放后新发展起来的产品。在日本帝国主义统治时期，仅能生产中间产品——光卤石^{*}。解放后，广大盐化工人在极端困难的条件下，土法上马，经过反复的实践和摸索，总结出一套比较成熟的工艺技术条件。生产设备也不断改进，从小锅小灶发展到蒸发罐机械化生产，不仅劳动强度大大减轻，成本大大降低，而且提取率比解放初期提高了25%以上，产量增长了一百倍左右。

溴素在解放前生产的很少，一天仅产十几公斤，而且质量低劣，提取率还不到75%。解放以后，广大溴素生产工人，打破洋框框，踢开洋教条，大胆改革制溴设备，使我国溴素生产在提取率和质量方面都有很大提高。产量方面亦成百倍地增长。

在氯化镁生产上，广大盐业工人发扬了敢想、敢干的革命精神，用毛主席的光辉哲学思想指导实践，大搞科学试验，采用液膜蒸发器代替敞口大锅，实现了用蒸汽加热蒸发的机械化生产，并大搞氯化镁的综合利用，产出了多种镁盐产品。用氯

化镁为原料,生产出了金属镁,为支援国防建设做出了贡献。

无水硝的生产也是由土到洋逐步发展起来的。过去是大锅蒸发,炕板干燥,劳动强度很大。如今实现了蒸发罐蒸发、气流干燥器干燥的机械化生产,彻底改变了热汽熏、炉火烤的恶劣生产环境。广大盐化工人和技术人员又成功地用氯化钾生产过程中的废料——高低温盐*₂转化制成无水硝,为苦卤综合利用开辟了新的途径。



苦卤工厂的一角

*₁光卤石——苦卤经蒸发浓缩,分离高低温盐后的澄清液,冷却后析出的一种复盐。成分是氯化钾、氯化镁和结晶水。分子式为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

*₂高低温盐——苦卤在蒸发浓缩和保温澄清过程中析出的氯化钠和硫酸镁的混合盐。

表1. 海水中主要元素的含量〔毫克/升〕

元 素	符 号	含 量	元 素	符 号	含 量
氯	Cl	19,000	铷	Rb	0.12
钠	Na	10,500	磷	P	0.07
镁	Mg	1,350	碘	I	0.06
硫	S	885	钡	Ba	0.03
钙	Ca	400	铝	Al	0.01
钾	K	380	铁	Fe	0.01
溴	Br	65	锌	Zn	0.01
碳	C	28	钼	Mo	0.01
锶	Sr	8	铜	Cu	0.003
硼	B	4.6	铀	U	0.003
硅	Si	3	钛	Ti	0.001
氟	F	1.3	银	Ag	0.00004
氮	N	0.5	钨	W	0.0001
氩	Ar	0.6	汞	Hg	0.00003
锂	Li	0.17	金	Au	0.000004

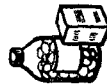
注：还有四十七种微量元素未列出。

表 2 . 海水中主要盐类的含量

成 分		含量%	全海洋藏量 (千亿吨)	占有比重%
氯化钠	NaCl	2.7218	372818.1	77.758
氯化镁	MgCl ₂	0.3807	52155.9	10.878
硫酸镁	MgSO ₄	0.1658	22714.6	4.737
硫酸钙	CaSO ₄	0.1260	17262.0	3.660
硫酸钾	K ₂ SO ₄	0.0863	11823.1	2.465
碳酸钙	CaCO ₃	0.0123	1685.1	0.345
溴化镁	MgBr ₂	0.0076	1041.2	0.217
合 计		8.500	479500.0	100.00

目前，苦卤工业战线上的广大工人和技术人员正在努力攀登科学技术高峰，大搞苦卤综合利用。在提取常量元素取得成绩的基础上，又在提取微量元素方面开始做出贡献。盐化工战线正呈现出一派欣欣向荣的大好景象。

图1 苦卤的综合利用产品的用途

氯化钾	炸药原料 	钾肥 	医药 	重碳酸钾 重碳酸钾 
溴	染料 	摄影 	染料 	医药 
氯化镁	氧化镁 碳酸镁 	金属镁 	耐火材料 	二号涂料 金属水玻璃 
硫酸钠	染料 	制革 	染料 	肥皂粉 肥皂 合成纤维 
金属镁	飞机 	汽车 	轻质合金 	冶炼铁 
金属铯	火箭人造卫星的燃料 	冶金 	原子反应堆的燃料体 	
碘	医药 	化学试剂 	染料 	
铀	发电 	原子能工业 		

第二章 氯化钾

海水中蕴藏着丰富的钾资源，海水各元素中，钾占第六位，单位含量为380毫克/升。如折合成氯化钾，海水中储藏量可达120亿吨。经过晒盐以后的苦卤中，钾的浓度比海水高30倍左右，这是提取氯化钾的良好原料。晒制100万吨盐所副产的苦卤，如果全部利用起来，可得到氯化钾 1 万吨。

我国海盐产量居世界第一位，苦卤资源十分丰富，目前以苦卤为原料制取氯化钾的中小型工厂，已遍及沿海城乡各地。

第一节 氯化钾的性质、用途和原料

氯化钾是白色晶体，比重1.984，熔点776°C，在1500°C升华。易溶于水，在水中的溶解度随温度的升高而迅速地增加。因此，可以利用这一特点，冷却高温的饱和溶液，而使氯化钾结晶析出，利用再结晶法，制造纯度较高的氯化钾。

表 3 氯化钾在不同温度时的溶解度

温度(°C)	0	20	40	60	80	100
溶 解 度 (克/100克水)	27.6	34.0	40.0	45.5	51.1	56.7

氯化钾是一种重要的工业原料。在化学工业中，它是制造各种钾盐的基本原料，如制造碳酸钾、氢氧化钾、氯酸钾、硝酸钾等。其中硝酸钾和氯酸钾又是制造火柴、焰火、炸药不可缺少的原料。氯化钾本身可作消焰剂，在夜间开炮时，可以消灭枪口或炮口发出的火焰。在电解氯化镁制取金属镁时，氯化钾常作为配制电解液的成分之一。医药上，用作利尿剂。冶金、电镀、甚至照像也都要用到氯化钾。在农业上，氯化钾是重要的钾肥。据统计，世界上氯化钾总产量的90%用作肥料。大家都知道，钾是农作物生长发育的三大要素之一，俗话说：“农业肥料三大宝，氮、磷、钾不可少”。钾肥能使农作物茎干粗壮，枝叶茂密，不易倒伏，并能增加抵抗病虫害的能力。钾肥还能促进农作物的光合作用，在密植的情况下，对于钾肥的需要就更为突出了。

随着我国国民经济的飞速发展，对氯化钾的需要量日益增多。因此，我们必须充分利用一切可以利用的资源，生产更多的氯化钾。

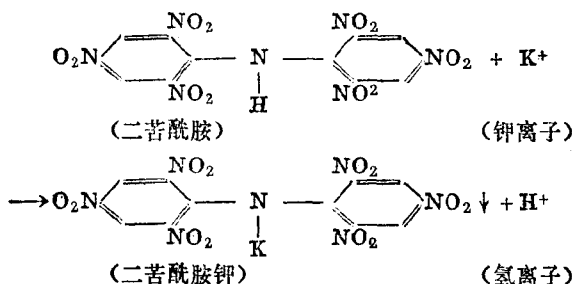
第二节 从苦卤中提取氯化钾的方法

一、直接沉淀法

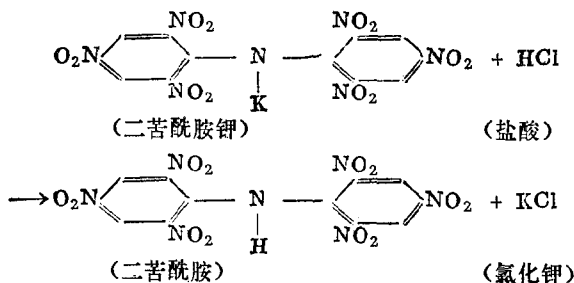
从海水或卤水中直接提取钾的问题，许多年来一直被很多国家所重视，曾进行过许多研究，如直接沉淀法，离子交换法等等。其中，对直接沉淀法进行的工作比较多。这个方法是使用一种沉淀剂加入海水或卤水中，将钾直接沉淀出来。沉淀剂可用有机物，如六硝基二苯胺或其它硝化二苯胺，也可用无机盐，如高氯酸盐或硫代硫酸铯钠等。

1. 二苦酰胺沉淀法

六硝基二苯胺，也叫二苦酰胺，是一种黄色结晶体，不溶于水。它的钾盐、铷盐、铯盐都难溶于水，例如二苦酰胺钾 0°C 时在水中的溶解度仅为 0.0463% 。但其钠盐、镁盐、钙盐则易溶于水。所以如把二苦酰胺（或它的钙盐、镁盐、钠盐）加入海水或卤水中，它就与钾作用，生成红色结晶状沉淀，这就是二苦酰胺钾。反应式如下：



生成的红色沉淀，再加酸处理，则生成相对应的钾盐。如加盐酸处理时，反应式如下：



氯化钾析出，二苦酰胺被回收，循环使用。因而可以看出，二苦酰胺不是反应的消耗原料，只是起到中间的媒介作用。

对这一方法，很多国家进行过研究，有的国家还建立了

中间试验工厂。但由于二苦酰胺价格昂贵，虽不溶于水，但工艺中有机械损失。同时，为使钾盐分解，又需要大量的盐酸，因此这一方法，钾盐成本过高，至今未能实现工业化。

2. 高氯酸盐沉淀法

近年来，国外曾有人进行过以高氯酸盐为沉淀剂，提取卤水中钾盐的研究。试验所用原料为盐湖苦卤（其成分与海盐苦卤相似），采用化学沉淀与离子交换相结合的方法。包括以下几个步骤：

（1）将高氯酸钠（ Na_2ClO_4 ）溶液加到冷却后的卤水中，使钾成为高氯酸钾沉淀。

（2）用热水溶解高氯酸钾。

（3）将高氯酸钾溶液通过钠型阳离子交换树脂柱，使钠型树脂转化为钾型树脂，同时回收高氯酸钠再用。

（4）用氯化钠或硫酸钠、碳酸钠溶液淋洗树脂柱，得到相应的钾盐溶液。

（5）蒸发钾盐溶液回收固体钾盐。

高氯酸盐可以回收，循环使用，在卤水中损失量为0.2克/升。对含钾量5—20克/升的卤水，钾的回收率可达72—97.5%。

以上方法，均处于试验研究阶段。目前，国内外从苦卤中提取钾盐多采用蒸发浓缩法。

二、蒸发浓缩法

1. 基本原理

前面已经谈到，苦卤是海水晒盐后的母液。它的成分是