



封面设计：俞绶丽

ISBN 7-5609-0650-8/TQ·6

定价：9.50元(平)

18.50元(精)

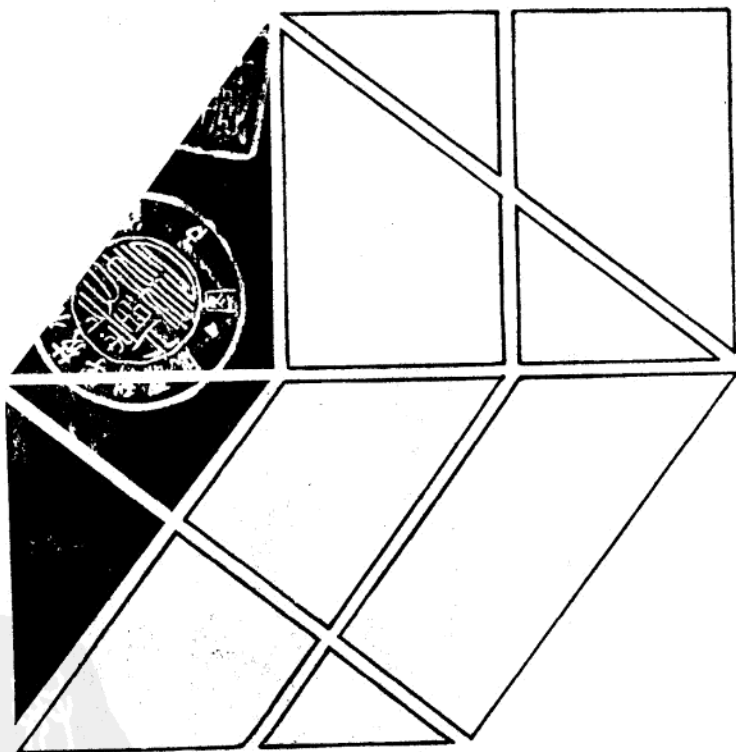
PDG



田立楠 梁合

盐化工概论

华中理工大学出版社



盐化工概论
PDG

前 言

盐化工系列产品是无机盐的重要组成部分之一,这些产品在化学、食品、石油、建材、纺织、轻工、机械、冶金、电子、医药、国防及尖端技术等许多工业部门得到广泛应用,盐化工在国民经济中占有重要的地位。

由于盐化工产品品种多、产量少、生产方法多样化,故未能象纯碱、烧碱、硫酸、合成氨那样形成独自完整的工业生产体系,目前国内系统、全面介绍盐化工的专著也较少。本书较系统、全面地论述了盐化工的历史、现状及发展,综合反映了国内外盐化工概貌及其新工艺、新技术、新产品与存在问题。本书讲述了卤水净化、制盐、芒硝生产以及硼、溴、碘、钾、镁、锂、铷、铯、铊等一系列化工产品的性质、用途、制取原理与方法。由于盐化工生产过程随原料卤水组成的不同而有很大差异,因此我们将小试、中试以及工业化的生产方法尽可能收集于书中,以满足不同读者的需要。但因受调查和收集资料的限制,本书难以将所有的盐化工生产方法一个不漏地尽述其中。

本书由武汉化工学院田立楠副教授、解放军 9510 工厂厂长梁合合作编写。全书共分十一章,梁合编写了第二、三章,其余各章由田立楠编写。

书稿承成都科技大学苏裕光教授和华中理工大学苏嫦教授审阅,谨此致谢。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,热忱欢迎广大读者批评指正。

编者

1991 年 5 月



第二节 用途	(227)
第三节 制备与生产	(228)
第十一章 盐化工系列产品生产工艺过程综述	(241)
第一节 引言	(241)
第二节 以海水为原料的生产工艺过程	(242)
第三节 以盐湖水为原料的生产工艺过程	(246)
第四节 以地下盐水为原料的生产工艺过程	(258)
附录 与盐化工生产相关的某些化合物的化学分子式	(264)
参考文献	(268)



第一章 绪 论

第一节 盐化工的含义与范畴

盐(NaCl)既是人类生存必不可少的营养素,又是一种重要的工业生产原料。所谓盐化工,就是以盐(包括海盐、湖盐、井盐和矿盐等)为原料,经加工而获得化工产品的工业。这里所说的加工可以是化学过程,可以是物理过程,也可以是化学过程和物理过程兼而有之。

与无机盐工业相比较,盐化工所指的范围要狭窄得多。制取无机盐的原料非常广泛,而盐化工是专指以盐为原料的无机盐工业。也就是说,盐化工是无机盐工业的一个分支。

有的化工产品,如纯碱(Na_2CO_3)和烧碱(NaOH),它们虽然都是以盐为原料经加工所得,但由于这两种产品产量大且在国民经济中有着广泛的用途,早已发展成为独立的工业系统——纯碱工业和氯碱工业,因此不再将它们纳入盐化工的范畴。

制盐工业属不属盐化工的范畴?说法不一。笔者认为,把制盐工业纳入盐化工的范畴要恰当一些。确切地说,盐作为一种晶体物质,是盐化工业的一个产品,而不是原料。盐是盐化工最早提取,也是产量最大的一种产品。制盐工业是盐化工中起步最早、发展最快、技术最完善的一部分。盐化工的其他化学元素(如钙、镁、锶、钡、溴、碘、硼、钾、锂、铷、铯等)的产品,由于其产量小,用途不够广泛,都不能形成独立的工业生产体系。盐和所有这些产品都来自共同的原料,即前面所说的海盐、湖盐、井盐和矿盐。盐和所有这些产品的加工过程是相互关联,难以分割的。盐在所有这些产品中,产量最大,用途最广,因此以“盐”的名字来命名这一化工生产体系,称为“盐化工”。可见,盐化工的更为确切的定义应该是,以含盐物质(包括海水、盐湖水、地下卤水、石油井水和天然气井水)为原料,经加工而获得化工产品的工业。由于通常是将矿盐溶解为人工卤水后再作生产原料用,所以把矿盐算作地下卤水这一类含盐物质。这里所说的地下卤水,包括了天然卤水和人工卤水两大类。因此也可以简单地说,以卤水为原料的化学工业即盐化工。什么叫卤水?王箴主编的《化工辞典》上说,“卤水一般指由咸水(海水、盐湖水等)制盐时所残留的母液”,而厂矿企业已习惯地将地下盐水(包括天然的和人工的)称为地下卤水。笔者建议将所有含盐水(包括海水、盐湖水、地下盐水、油井和气井盐水等)统称为卤水,而将制盐后的母液称为苦卤。

与其他化学工业相比较,盐化工产品的加工与原料制备的关系更为密切。不少盐化工企业,从卤水开采、卤水净化到制取各种盐化工产品,形成了一条龙的完整的生产体系。从外地买卤水作原料的盐化工企业是比较少的。

综上所述,盐化工的范畴应包括盐矿资源的开采、卤水净化、盐及含有其他化学元素的化工产品的制取。当然,如果有一个化工企业,将当地的盐矿制成卤水,又将卤水净化制成盐、硫酸钠等化工产品,盐的一部分又送去联碱车间制成纯碱和氯化铵,那么是很难划分该企业的工业属性的,它至少包含了盐化工、纯碱工业、化肥工业三种成分。这也可以说是现代工业高速发

展、高度集中的特点之一。

随着科学技术的发展,盐化工产品的用途日渐广泛。例如,日本用“海水法”和“离子苦卤法”从海水中提取制备氢氧化镁用作阻燃剂^[1];全世界已开发出 30 多种溴系阻燃剂^[2];溴化钠、溴化钙、溴化锌等用作油田化学品等^[3]。这种情况表明,盐化工的发展已扩展到精细化工的领域。

第二节 盐化工在国民经济中的作用

盐化工是国民经济的一个重要组成部分。盐及盐化工的一系列产品在工农业生产的许多部门都发挥着重要的作用^[4,5]。

一、在化学工业中的应用

三酸(硫酸、盐酸、硝酸)、两碱(纯碱、烧碱)是基本化学工业,而以盐为原料进行生产的就有盐酸、纯碱和烧碱三项,因此食盐又被称为基本化学工业之母。

从整个世界来看,由于化学工业的迅猛发展,使得大量的盐消耗在化学工业上。世界盐(固体盐和卤水)产量的 65% 用来制纯碱、烧碱、氯和硫酸钠,其中,钠碱、氯和氯的衍生物等 80 多种基本化工产品所用去的盐,占世界总盐消耗量的 60%^[6]。从卤水的使用情况来看,美国用于化学工业的卤水占总产量的 63%,英国为 60%,法国为 72%,罗马尼亚为 80%。从固体盐的使用情况来看,美国用于化学工业的固体盐占总产量的 21%,加拿大为 23%。

国外生产盐的公司较多,一般都是在生产盐的同时,利用盐或卤水为原料经营化学工业。美国的道化学公司、荷兰的阿克苏盐业化学公司及比利时的索尔维公司等就是这样。美国道化学公司建立于 1897 年,是一家世界性的跨国化学工业公司。在建厂初期,道化学公司的产品以盐和溴素为主,该公司第一代产品是以溴为基础,发展溴的衍生物。第二代产品是以氯为基础,即以盐为原料,通过电解发展氯的衍生物。第三代产品则是以氯化镁和氯化钙为基础的。目前该公司生产的产品有 1100 多种,其中约 80% 的产品是以氯和烧碱作原料。道化学公司的产品,主要有苛性碱、氯产品、氯素衍生物、农药、合成树脂、烯烃和其他副产物^[7]。荷兰阿克苏盐业化学公司是荷兰唯一的盐业公司,该公司生产的真空盐绝大部分应用于化学工业,其主要产品有食盐、电解产品、纯碱、硫酸钠以及以这些产品为原料的其他化工产品。比利时索尔维公司是欧洲最大的盐业生产公司,然而该公司的主要产品不是盐,而是以盐为基础的化学品,如纯碱、烧碱、塑料和过氧化钙等^[8]。

盐化工在化学工业中的应用主要体现在以下两个方面:第一是利用盐矿和天然卤水中的化学元素生产化工产品,如我国四川省自贡市张家坝化工厂生产的硼、钾、溴、碘、锂、铯、铷、铯等系列产品;第二是利用所产的盐和化工产品生产第二代和第三代产品,如美国道化学公司和荷兰阿克苏盐业化学公司就是如此。

1988 年我国产盐 2200 万吨,盐的销售分配为 2199 万吨(不包括动用储备盐 40 万吨)。在盐的销售分配中,食盐 946 万吨,占 43%;工业盐 1076.8 万吨,占 49%。在工业用盐中,两碱(纯碱和烧碱)用盐 979 万吨,占工业用盐的 91%^[9]。在工业发达国家,化工用盐一般都在 90% 以上。盐和盐化工的一系列产品,不仅是生产盐酸、纯碱和烧碱的基本原料,而且在冶金、染料、油漆、玻璃、造纸、化肥、照相、军工等行业中都有着极其重要作用。因此可以这样说,没有发达的制盐工业,就不可能有发达的化学工业,也就不可能有国民经济的全面发展。

二、在食品工业中的应用^[10]

盐是食品加工必不可少的调味品。在食品工业中,盐具有调味、防腐、调节发酵、渗透、脱水等作用。由于盐在食用以外的用途越来越广泛,因此食用盐的比例正不断减少,发达国家不到10%,我国在40~45%之间。

美国每年约销售27.5万吨餐桌盐,平均每人每天3.42克。美国的餐桌盐以含NaCl 99.9%的精制盐加添加剂制成,通常用钠、铝硅酸盐作流动剂,再添加0.0374%右旋糖和0.0062%碳酸钠作稳定剂。日本的餐桌盐是以含NaCl 99%以上的精制盐添加0.15%碱式碳酸镁制成。我国已能生产粉碎盐、精粉盐、加碘盐、餐桌盐、低钠盐和虾味盐等。美国除以上品种外,还能生产饲料盐、营养盐、佐料盐和健康盐等20余个品种。下面仅举几例谈谈食品盐的应用情况。

1. 精制盐

在日本精制盐一般作为香肠、火腿和味精用盐。这种盐含NaCl大于99.50%,粒度为500~177微米的占85%以上,含有0.15%的碱式碳酸镁。

2. 粉碎洗涤盐

国外粉碎洗涤盐含NaCl为99.4%。国内一般将原盐经过粉碎、洗涤、干燥后制得。这种盐主要供家庭使用。

3. 加碘盐

我国患有甲状腺症状的人比较多,约有2亿人,每年约需供应加碘盐120万吨。由于食盐中的杂质、水分以及包装材料和外界的光、热条件能加速碘化物的分解,因此为使加碘盐的含碘量稳定,通常都在食盐中掺入碱式碘酸盐。

4. 肠衣盐

我国生产的肠衣量比较大,大部分供出口,因而每年用于生产肠衣的肠衣盐比较多。对肠衣盐的规格要求是,色泽洁白,颗粒均匀,粒度适宜,含铁量低,化学成分符合部颁一级精盐标准。

5. 食品烘焙盐

盐可使面粉发酵缓慢,制造出洁白而松软的产品。如果盐的用量偏少,会因生面熟成过快,致使食品质地低劣且调味不均。随烘焙食品种类的不同,食品烘焙盐的用量也有所不同。

6. 腌制盐

腌制盐分腌肉盐、腌鱼盐及腌菜盐等。腌肉盐一般粒度中等并含有一定量镁化合物。腌鱼盐要求钙含量在0.15~0.35%之间,镁含量在0.15%以下。对于脂肪多的鱼,要用纯度高、粒度小的盐。如果腌制盐掺有0.1ppm以上的铜和10ppm以上的铁,则腌制的鱼呈褐色。腌菜盐含NaCl 98.5%以上,粒度2毫米左右,再添以适量的苹果酸和柠檬酸等。这种盐要求无棱角、边缘圆滑,方不致划破菜皮造成霉烂。

7. 罐头盐

除各种肉类罐头用盐外,水果罐头也要用盐溶液浸渍水果使其软化,以便去核。软化发酵作用与盐溶液中所含杂质有关。

8. 香味盐

香味盐系在食盐中添加柠檬酸、糖等制成,用于甜菜、苹果、洋葱等的加工。

9. 味盐

味盐用来贮存鲜鱼,它能使鱼的血液变为酸性并凝固,因而细菌的滋长被抑止,并且若干造成鲜鱼腐败变质的酶也不能发生作用,鲜鱼不用冷藏就能存放一星期。

10. 保健盐

在精盐中添加一定量的钙盐和镁盐即成保健盐。这种盐的钙镁成分能促进脂肪分解成为对冠状动脉无害的物质而排出体外,其盐的味道与普通食盐无异。

11. 幼儿盐

在精盐中添加钙、磷、铁、葡萄糖、维生素及其他一些促进幼儿生长发育的矿物质即可制成幼儿盐。这种盐除调味、营养外,还能防治贫血、佝偻等疾病,促进幼儿健康成长。

12. 老人盐

在精盐中添加一定量的钾、钙、镁等盐类及有关矿物质即可制成老人盐。这种盐能促进体内胆固醇代谢,预防或减轻冠心病的发生。

13. 低钠盐

由于吃盐过量会危害健康,因而在 80 年代出现了一种颇受人们欢迎的低钠盐。低钠盐与普通食盐的区别在于食盐中钠含量比例减少,钾和镁的含量增大,即食盐中部分氯化钠被氯化钾、氯化镁(或硫酸镁)等取代。低钠盐的味道与普通食盐并无两样。低钠盐最早于 1981 年产生于芬兰,随后日本、美国、法国、西德等国也相继生产并推广食用低钠盐。我国的低钠盐于 1984 年在舟山盐科所问世,1986 年烟台市海阳低钠调料厂建成了年产低钠盐 1500 吨的生产车间。目前市场上行销的低钠盐成分是,NaCl 65%、KCl 25%、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (或 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$)10%。

盐不仅在人类的食品加工中应用广泛,而且也普遍掺加于牲畜饲料中,以增加动物的养分和增进食欲。如耕牛年耗盐 34 公斤,乳牛年耗盐 24.3 公斤,马年耗盐 10.9 公斤,猪年耗盐 4.1 公斤,绵羊年耗盐 4.1 公斤,一般家禽年耗盐也将近 0.2 公斤。

三、在石油工业中的应用

钻探油井时,为保护岩盐层岩心的完整性,需添加盐于泥浆中作稳定剂,用硫酸钡使钻井泥浆增重及作调节剂。石油精制时,为除去汽油中的水雾,用盐作脱水剂。在煤油精炼过程中,设置食盐过滤层以除去其中的混杂物。以硼为原料制得的氮化硼,其硬度与金刚石相当,在 1500~1600°C 的高温中稳定性优于金刚石,可作超硬材料用于石油钻探的钻头。某些盐化工产品还用作汽油的添加剂,如溴乙烷作为携出剂与四乙基铅、色素混合成乙基液添加于汽油中,以提高汽油的抗爆性;一些有机硼化物作为防表面着火剂添加于汽油中以防止汽缸中的沉积物在汽缸表面上着火;一些油溶性的有机酸钡盐可作汽油的燃烧促进剂以促使汽油完全燃烧;又如氧化镁、氢氧化镁和碳酸镁等可作为灰分改质剂添加于燃料油中用来防止钒化合物造成的高温腐蚀。还有一些盐化工产品,如氢氧化钡、磷酸钾等,在石油精制过程中也要用到它。

四、在建材工业中的应用

这里,我们把玻璃、搪瓷、陶瓷和水泥都算在建材工业中,当然它们的用途不仅限于作建筑材料。

玻璃除消耗大量的纯碱外,还要消耗许多盐化工产品。在玻璃中加入硼酸或硼砂,可以提高玻璃的化学稳定性及耐热性,增加光泽及透明度。此外,碳酸钡、硝酸钡、芒硝(十水硫酸钠)、碳酸钾等盐化工产品都是玻璃工业的主要原料。

硼酸和硼砂也是生产搪瓷的一种主要原料,它可以增加瓷釉的光泽,提高耐热性能,并可使瓷釉的膨胀系数与铁皮相近,这样在遇热时就不易掉瓷。每生产1万个搪瓷面盆,大约要用600多公斤硼砂。

在陶瓷制品上釉时,也要用到硼砂、碳酸钡、红矾钾等盐化工产品。

制盐废渣(盐石膏)可制作石膏空心墙板和空心砌块等轻墙体材料,还可以联产水泥。盐净化过程中产生的钙镁泥(盐泥)不经过干燥就可以做建筑涂料的填料,还可以做水泥填料。在做水泥填料时,钙镁泥必须经过干燥、粉碎、过筛三道工序,其用量控制在8%以内,可以达到425#矿渣水泥和325#炉渣水泥标准^[11]。

五、在纺织工业中的应用

在纺织印染工业中,需要用到许许多多的盐化工产品。

硫化碱(硫化钠)用来制造硫化染料、硫化青、硫化蓝或染料中间体还原剂、媒染剂等。硫代硫酸钠用作棉织物漂白后的脱氯剂及印染助剂。硫氢化钠在人造纤维生产中用于亚硫酸染色等。保险粉(连二亚硫酸钠)广泛用作棉织品助染剂,印花布拔染剂,丝、毛织品的漂白等。天然棉纤维必须经过煮炼(除去油质、蜡质等)及漂白处理才能染色,常用的煮炼剂就有盐化工产品硼砂和水玻璃(硅酸钠)等,常用的漂白剂有次氯酸盐、亚氯酸盐、过硼酸钠等。硫酸钡可作纺织物的上浆剂,亚溴酸钠则是一种新型的、有效的脱浆剂。

在纺织印染行业中还要用到许多盐化工产品,这里就不一一列举了。

六、在轻工业中的应用

造纸行业,硫酸钠用于制造硫酸盐纸浆,硫酸镁作造纸的填充剂,次氯酸钠和亚氯酸钠用于漂白纸浆。

制革行业,硫化钠用作生皮的脱毛剂,硫氢化钠用作生皮的除毛及鞣革,硫代硫酸钠亦用于鞣制皮革。

肥皂及合成洗涤剂行业,硅酸钠用作肥皂的填料,以增加肥皂的碱度、硬度和强度,并可防止游离脂肪酸的析出,硅酸钠本身也是一种高效洗涤剂。硅酸钾亦可作肥皂的填料和洗涤剂。

在火柴、火药及焰火行业中,广泛地用到重铬酸钾、硝酸钾及氯酸钾一类的盐化工产品。

印刷行业,连二亚硫酸钠用于铜版印刷,硫酸钡作印相纸及铜版纸的表面涂布剂。

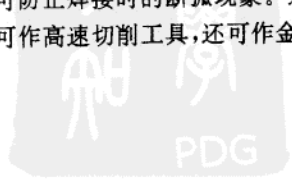
溴化物和碘化物则广泛应用于电影和照相行业。

七、在机械工业中的应用

在铸造行业,水玻璃(硅酸钠)加入制砂型的砂子中作粘结剂,可使砂型快速硬化和坚固,不会因受热熔金属的侵蚀而变形,还可使铸件表面的硬度增大。食盐本身亦可用作非铁金属和合金铸造中型砂的优良粘合剂。高温下,盐促使铸件型芯变软,从而防止铸件热裂纹的产生。与有机粘合剂相比较,食盐在高温时产生的有害气体也最少。

在机械加工行业,在电抛光所用的电解液中就要用到氟硼酸、磷酸钠等盐化工产品。又如在阳极-机械加工方法中所用的电解液就是比重为1.2~1.3的水玻璃溶液。

在金属表面处理及金属焊接时,要用到硼砂和硼酸。钠、钾、钡的氯化物在机件高温热处理时可做加热介质。碳酸钾用于生产电焊条,可防止焊接时的断弧现象。过氧化钡与镁粉混合,可作铝焊引火剂。氮化硼用作高温润滑剂,可作高速切削工具,还可作金属加工研磨材料。碳



化硼用于硬质合金的磨削、研磨、钻孔及抛光。

八、在冶金工业中的应用

食盐在冶金工业中用作氯化焙烧剂和淬火剂,也作处理金属矿石的脱硫剂和澄清剂。钢制品和钢轧制品浸入食盐溶液,可使其表面硬化并除去氧化膜。

冰晶石(氟铝酸钠或氟化铝钠)用作炼铝的助熔剂。氟化钠用于带钢及不锈钢的酸洗,也用作冶金的助熔剂。氯化铯在电解制金属钠时作助熔剂。在冶金工业中,六水氯化镁用作耐火材料和砌炉壁的粘合剂,并且是制造二号熔剂和冶炼金属镁的原料。另外,一些锂、钠、钾、镁、钙的氯化物,都可作为冶金原料。

九、在电子工业中的应用

用碳酸铯制取的玻璃,吸收X射线能力较强,因而多用于彩色电视阴极射线管的生产。

氮化硼具有多种优良性能,广泛用作高压高频电及等离子弧的绝缘体、高频感应电炉的材料、半导体的固相掺杂材料、雷达的传递窗及雷达天线的介质。

硼酸、硼砂在电容器和电子管的制作中有着广泛的用途。此外,氮化硼、氧化镁在绝缘材料中,碳酸铯、碳酸钡在电磁材料中以及硫酸钡、氯化铵、多硫化钠等在电池材料中,都有一定的用途。

十、在医药中的应用

盐化工产品医药中的应用是相当广泛的,如大家熟知的碘酒、灰锰氧(高锰酸钾)、洗眼用的硼酸水就是如此。

硼砂在医疗上用作防腐剂。中医上用作清热解毒药,其性凉味甘微咸,外治咽喉肿痛、牙疳、口疮、目生翳障,内服治噎膈积块等症。碘仿(三碘甲烷)用作消毒剂和防腐剂。碘化钾用以防治甲状腺肿(大脖子病)和甲状腺机能亢进的手术前准备,也可用作祛痰药。溴化钠、溴化钾用作神经镇静剂。溴苯酚用于治疗钩虫,对十二指肠及美洲钩虫均有效,对鞭虫的治疗亦有效果。溴化新斯的明有兴奋平滑肌、横纹肌及抑制心血管的作用,主要用于腹气胀、重症肌无力、尿潴留等。氯化钾用于维持细胞内渗透压和酸碱平衡,抑制心肌自律性,防止血低钾症。亚硝酸钾用作血管扩张药。碳酸锂用于治疗躁狂型精神病。氧化镁用作抗酸剂和轻泻剂,用于胃酸过多、胃和十二指肠溃疡病。

盐化工产品医药上的用途还很多,这里就不一一列举了。

十一、在国防和尖端技术中的应用

在国防工业,一些盐化工产品如氯酸盐、高氯酸盐、硝酸钾、硝酸钡、硝酸铯、氯化钾等被广泛用来制作炸药、信号弹、曳光弹、燃烧弹和消焰剂。从前面介绍的盐化工产品冶金和机械工业方面的应用,说明其在制造枪炮、子弹、飞机、坦克、舰艇等方面也有着广泛的应用。

以盐为原料制得的金属钠燃烧时呈黄色火焰,其产生的黄色光能很好地穿透雾气,故除用于公路照明外,还用于火箭在高空大气层施放钠蒸气以产生明亮的橙黄色云雾。钠还是热的优良导体,在核工业上用作冷却剂。

硼具有能俘获热中子的能力,因而含硼的材料可用作原子反应堆的防护材料。氮化硼用作原子反应堆的结构材料、防止中子辐射的包装材料及火箭发动机的组成物等。碳化硼也用于原

子核反应堆。一些硼化物还用于制造熔点在 2000~3500℃ 之间的耐高温硬质化合物,作为火箭喷气发动机喷嘴的制作材料。另外,硼烷、硼氢化铝、硼氢化锂等常用作液体火箭推进剂中的燃烧剂。

十二、其他

盐化工产品国民经济中的作用远不止以上几个方面,下面再举几例足以说明盐化工在国民经济中的作用非同一般。

许多国家利用盐水溶液冰点降低的原理,用盐来溶化道路的冰雪,美国每年化冰雪用盐约 700~800 万吨,全世界则在 1500 万吨以上。当用沸石或阳离子交换剂处理水时,往往以盐作交换剂的再生剂。由于盐水溶液冰点低,在制冷行业还被用作制冷介质。

以盐为原料制得的金属钠不仅用于国防和尖端技术,大量的金属钠还被用于合成橡胶工业,如合成丁钠橡胶的生产就不可缺钠。金属钠的过氧化物能吸收人呼出的二氧化碳,同时又能放出人需要的氧气,这就为在高山、水下工作的人员解决了缺氧问题。

以磷矿石和食盐为原料制成的氟硅酸钠可作农药使用,用以防治蝗虫、棉蚜虫、甜菜象鼻虫、亚麻的夜蛾以及地下害虫如地老虎、蝼蛄等,对于小麦锈病、羊毛的蠹虫也有一定的防治效果。

盐化工产品不仅可提供农作物所需要的钾肥,还可提供钙、镁、硼、钼等微量元素肥料。

盐化工产品在精细化工领域有着广泛的用途。例如,氮化硼、氧化铝用于精细陶瓷,硼、氧化铝、钛酸钾用于无机纤维,焦磷酸氢钾、亚氨基硫酸三钠用于新型洗涤剂,一些硼化合物、铝化合物、溴化合物用作无机阻燃剂等等。

盐化工生产的副产物——盐石膏还可用来生产硫酸和水泥,英、德、波兰、奥地利、印度、巴基斯坦和南非等国早已投入工业化生产,生产规模一般都在年产硫酸和水泥各几万吨至几十万吨之间。我国于 1972 年开始作这方面的试验研究,1984 年已有小规模生产装置投入运行^[12]。

利用芒硝水合反应过程中的吸热和放热现象,可将芒硝做成蓄热材料,供冬季温室取暖。

由以上所述可见,盐化工产品的应用几乎渗透到国民经济的各个领域,发达的盐化工业定能促进国民经济的全面发展。

第三节 盐化工发展概况

一、我国盐化工发展简史

我国制盐工业的历史也就是我国盐化工的发展史。我国制盐工业历史悠久,是工业生产中最古老的部门之一。

早在原始社会,人类就从不自觉到自觉地摄取食盐。从我国盐法起源中可以推论,我国人民制盐食用的历史远在五六千年前就已开始。在封建社会,食盐、铁和农业成为国民经济的三大支柱。我国自周朝起,便由“太宰司理物贡,征盐以致国用”。春秋时期,齐相管仲主张“煮海为盐,富国裕民”,他创盐铁官营之策,逐使齐国富强起来。周秦以来,历代统治者皆以修明盐政为理财的重要手段,委以要臣重官直接控制食盐的产销,制盐工业也因此得到发展。

据史料记载,我国食盐矿床的开发利用始于湖盐,而湖盐生产又以山西运城(即解池)最

古。由于盐湖多分布于我国西南、西北和北部边陆地区,交通不便,其开发利用受到限制。我国海盐生产历史也很悠久,相传公元前四千年炎帝时即已开始。海盐生产的初期是以火煎盐,并一直延续到明清之际,明末清初始从火煎盐向滩晒盐过渡。光绪二十一年,滩晒海盐已有较大的发展,多集中在山东沿海一带。我国井盐生产始于四川,至今已有一千多年的历史。四川井盐生产随凿井技术的进步而迅速发展,至唐、宋时,已颇具规模。四川井盐有五个产区,即川东盐区、自贡井盐区、五通桥盐区、川北盐区和彭眉硝盐区。我国井盐生产除四川外,在山东掖县、河北沧县、陕西陇县、甘肃秦安和陇西、宁夏隆德以及云南等地均有分布。我国矿盐生产时间不长,仅有数百年历史,这是因为石盐矿床多深埋于地下,就古代的技术条件而言,难以发现和开采利用。

解放前,我国的盐化工十分落后,除了沿海地区及四川自贡等处有一些小规模的小井小灶以外,绝大多数盐化工产品都要依靠进口。解放前夕,四川全省有数以万计的小井小灶,但年产盐仅 27 万吨,至于其他盐化工产品更是少得可怜,制盐母液中的大量宝贵资源一直被当作废物抛弃,原盐的氯化钠含量仅为 93.17%。那时,我国仅能生产硼砂、芒硝、泡花碱、漂白粉等 30 余种盐化工和无机盐产品,产量不足 3 万吨,而且生产技术和装备都十分落后。在这 30 余种产品中,绝大多数只能称作无机盐产品,真正以卤水为原料生产出的能够称之为盐化工产品的为数很少。

解放后,我国的盐化工(包括井矿盐和海湖盐)有了很大的发展。我国第一套真空制盐装置于 1958 年在青岛市盐化工厂建成投产,年产再制盐 3 万吨。到 60 年代末,先后有云南一平浪盐矿、湖北应城盐矿和四川五通桥盐厂等几家真空制盐装置投入运行。但其中一平浪和应城盐矿均属氯化物硫酸盐型矿床,原料卤水含有一定量的芒硝,所以都附设有冷冻提硝车间,且盐质较差,NaCl 含量只有 95% 左右。1964 年国家重点科研项目在自贡市郭家坳建起了年产 1000 吨真空盐的中间试验厂,对四川地区的黄、黑卤和岩盐卤进行蒸发试验,取得了石膏晶种防垢技术的中试数据。1966 年该项目通过了轻工部组织的技术鉴定,此后该技术在四川地区的真空盐厂得到推广应用。可以说,50 至 60 年代末,我国的真空制盐技术处在探索起步阶段,其现状是设备简陋,工艺落后,盐质差,消耗高。70 年代初,一平浪和应城盐矿的二期工程迅速上马;湖北云、应地区的三军队盐厂和湖北省化工厂制盐分厂相继建成;新疆七泉湖建成了年产 2 万吨的真空盐厂;四川境内一部分平锅改真空制盐的装置相继建成投产。作为国家重点工程的湖南湘阴盐矿,建设的步伐更快。这些真空制盐装置的最大规模为年产 15 万吨,多数为年产 10 万吨。与以前相比,这些真空制盐装置不但生产规模扩大了,而且蒸发器的型式也由标准型改为外热式强制循环型,分离设备为仿苏往复推料离心机,干燥设备由转筒改为流化床干燥器。至 70 年代末,我国的真空制盐已初具规模,但也暴露出不少问题,如原料卤水对设备的腐蚀,有害杂质的净化处理,硫酸钠型盐矿的提硝、蒸发设备和工艺的合理化等。80 年代中期,四川省大多数以硫酸钙型卤水为原料的真空制盐厂采用了石膏晶种防垢的科研成果,较好地解决了石膏锅垢导致制盐设备传热恶化的问题,大大促进了我国真空制盐的发展。进入 80 年代后,针对硫酸钠型盐矿的提硝也进行了大量的试验研究工作,湖北云梦空军 1114 厂(现解放军 9510 工厂)还对热法提硝工业生产装置的正常运行进行了探索。初步实施的效果说明,热法提硝对于提高盐的产量、质量,对于节能、降耗起到了一定的作用。

我国真空制盐的设备材质多用低碳钢,70 年代后期改为紫铜管、铜镍合金管和钛管,个别厂用不锈钢管。与此同时,一些厂家还相继采用了耐腐金属衬里等技术。在这一时期,还针对加热管子积垢和堵管等问题,进行了罐体结构合理化的探索和研究。可以说,这是我国真空

制盐在产量、技术和管理等方面全面发展、全面提高的时期。1980年前后,由于产盐过剩,除四川有一部分平锅改真空制盐外,很少再建新厂。1983年,中国历史上首次出现工业用盐超过食用盐的现象,这一现象大大促进了我国制盐工业向前发展。

同井矿盐一样,我国的海湖盐在解放后也有了很大的发展。就海盐来说,1989年海盐生产能力已达1880万吨,占世界第一位,占全国原盐总产量的66.2%。我国海盐生产大多采用活碴盐短期结晶工艺,近年来推广了塑料薄膜苫盖新技术。在收运盐方面,目前以水力管道输盐方式为主,同时也在死碴盐长期结晶、机械收运及管道输盐方面取得了进展,大大提高了海盐生产的机械化程度和劳动生产率。经过较长时期的发展,我国已形成四大海盐产区,即渤海产盐区,包括长芦和山东渤海区;黄海产盐区,包括江苏淮北和山东黄海盐区;南方产盐区,包括广东、广西、浙江、福建;辽宁产盐区。我国湖盐开发较早的是山西运城盐湖,其次为内蒙、新疆、云南和青海的一些盐湖。我国湖盐生产多为手工操作,机械化水平较高的有吉林太盐场,但受资源条件影响,采盐机的台时产量只有100吨。青海茶卡盐场结合盐湖表面溶洞多的特点,研制了联合采盐船,每小时生产能力为75吨。多年来,我国海盐、井矿盐和湖盐产量的比例大体维持在11.1:2.1:1左右,当然这个比例的波动起伏是比较大的。

据中国盐业总公司统计,1988年我国产盐总量为2273万吨,其中海盐1460万吨(占64.23%),井矿盐396万吨(占17.42%),湖盐417万吨(占18.35%)。

除制盐外,其他盐化工产品也在解放后有了很大的发展。我国海水苦卤的综合利用是围绕着以溴和钾为中心来开展的,通常的做法是先制钾,然后用蒸馏法提溴。70年代以来,发展了空气吹出法提溴,并且研究了强碱性阳离子交换树脂吸附法,也开发出了大孔8号新型提溴树脂。80年代初,对溴塔材料作了改进,即溴塔采用铁壳内衬辉绿岩砂浆,耐腐蚀性能良好。1986~1987年,我国第一套玻璃提溴装置研制成功,大大促进了我国制溴工业的发展。制钾、溴后的老卤进一步蒸发浓缩可得氯化镁。80年代初出现的氯化镁快速喷雾脱水新工艺,使一次脱水料含氯化镁提高到80%以上。我国从海水苦卤制取氯化钾大多采用兑卤法,即将苦卤蒸发至析出光卤石,再进一步分解光卤石得氯化钾。经过多方面努力,煤耗已由50年代每吨氯化钾20吨下降到80年代的4~8吨,而且通过苦卤复晒进一步降低了氯化钾的生产成本。我国盐湖资源开发较早的为山西运城盐湖,经过多年努力,现已发展成为一个多产品的重要的盐化工基地,其主要产品有芒硝、硫化碱、氯化钠、硅酸钠及溴素等,其中芒硝产量占全国40%以上。青海为我国又一个盐化工基地,柴达木盆地的察尔汗盐湖为我国目前已知的最大盐湖,储藏了约600亿吨以氯化物为主的盐类,其中钾盐的储量1.5亿吨,仅次于死海,位居世界第二位。青海盐化工基地主要生产氯化钾、氯化镁、光卤石、硫酸钠、元明粉、硼酸及硼砂等,其中青海钾肥厂1989年共生产氯化钾64956吨,比1988年多产7241吨,首次突破6万吨大关。内蒙生产的盐化工产品主要有硫酸钠、硫化钠、硅酸钠、硅酸钾、硝酸钾和碳酸钾等。新疆从盐湖提取的盐化工产品则有元明粉、硫化碱、硫代硫酸钠、磷酸三钠及硫酸钠等。云南生产的盐化工产品有硅酸钠、硫化碱、次氯酸钠、氯化钙、氯化钡、磷酸三钠、磷酸二氢钾、氢氧化钾、氯酸钾、硫酸钾、碳酸钾及高锰酸钾等。我国西藏自治区的盐湖资源十分丰富,拥有大大小小的盐湖170个,面积6000平方公里,是世界主要盐湖分布地区之一。西藏的盐湖除贮存大量的石盐、芒硝及硼酸盐等具有工业价值的固体盐类沉积外,卤水中的钾、镁、硼、锂、铷、铯等元素含量之高、储量之大,世界少有。西藏盐湖资源有待进一步开发利用。

我国川、黔、滇、鄂等省地下井矿盐资源丰富。解放后,随着井盐生产的恢复和发展,井矿盐综合利用生产盐化工产品也受到极大重视。1953年在四川自贡开始建设利用井矿盐第一个生产氯化

钾的车间,并组织进行井卤综合利用的科学研究。在原土法生产的基础上,研究出了一条新的盐化工生产工艺路线,即黄黑卤水经平锅制盐后的母液先浓缩制旦巴,然后利用旦巴母液制砂晶盐;所得旦巴砂晶盐经洗涤分离约90%的钙镁氯化物,其洗后原料先采用冷冻分级结晶法,联产硼砂、氯化钾,然后利用砂晶盐母液加酸冷却析结粗硼酸。所得粗硼酸母液采用空气吹出法制碘;所得制碘母液采用蒸汽蒸馏法制溴;所得制溴母液,配合重晶石,采用氯化钙法生产氯化钡;所得制钡母液,采用碳酸钠沉淀法生产碳酸锂、碳酸锶;所得制锂母液,采用磷酸铵法生产铷铯产品。按照这条井卤综合利用工艺生产线,于1955年建成了硼钾联产车间,于1956年建成碘溴车间,于1957年开始建设氯化钡车间,于1958年建成锶锂车间。至此,一条适合我国需要的井卤综合利用生产线宣告建成。此后,由于原料质量变化引起生产条件改变,60年代初采用配卤法生产光卤石,采用不完全溶解法洗涤光卤石或岩卤旦巴生产氯化钾。1975年采用泡沫浮选法分离硼钾以代替冷冻联产硼钾。这一改进,在简化流程、降低消耗及提高收率等方面,收到了较好的效果,使井卤综合利用工艺向前迈进了一步。现在,四川省的盐化工产品达20多种,大部分系自贡市张家坝制盐化工厂所产,主要产品有硼酸、硼砂、氯化钾、碘素、溴素、氯化钡、无水氯化钡、碳酸锂、碳酸锶、三氯化铁、碘酸钾、氢氧化钾、氯化镁、硝酸锶、硝酸钡等。张家坝制盐化工厂还于1981年4月生产出了纯度为99.5%的特级溴,不仅满足了市场需要,而且也提高了该厂的经济效益。除四川外,湖北、云南等地也生产少量的盐化工产品。

二、世界盐化工现状

1986年世界盐年产量超过100万吨的国家有21个,其盐年产量之和占世界总产量的90%,其中盐年产量在1000万吨以上的国家有美国、中国、苏联、西德、印度和加拿大^[13](世界盐产量见表1)。据美国矿务局统计,1990年世界盐产量为2.1亿吨,其中美国3900万吨,中国2150万吨,苏联1640万吨,德国1450万吨,加拿大1220万吨,印度990万吨,法国880万吨,墨西哥870万吨,澳大利亚820万吨。

表1 世界盐产量(百万吨)*

年 国家	1986	1987	1988	年 国家	1986	1987	1988
美国	33.8	33.5	34.0	意大利	4.4	4.7	3.8
中国	17.3	18.0	18.2	荷兰	3.8	4.0	4.1
苏联	16.1	16.1	16.3	巴西	3.5	3.5	3.5
西德	11.2	11.2	13.6	西班牙	3.1	3.1	3.1
印度	10.1	11.0	11.2	东德	3.1	3.1	3.1
加拿大	10.3	10.3	9.1	日本	1.4	1.4	1.4
法国	7.8	7.8	7.2	土耳其	1.2	1.2	1.2
英国	7.1	7.1	7.0	阿根廷	1.2	1.2	1.2
澳大利亚	6.2	6.2	6.2	埃及	1.0	1.0	1.0
波兰	5.4	6.2	6.2	其他国家	17.2	16.0	16.1
墨西哥	5.9	6.0	5.9	世界总产量	176.5	178.0	178.8
罗马尼亚	5.4	5.4	5.4				

* 资料来源:USB and Roskill estimates,1988年为1989年预测的产量。

美国一直是世界上最大的产盐国,其盐产量约占世界总产量的 25%。美国有 50 个制盐公司,经营 90 个制盐厂。美国主要的制盐公司有摩顿制盐公司、卡基尔公司、钻晶制盐公司、国际盐业公司及道姆塔尔公司。美国以卤水形式生产的盐最多,占总产量的 50%,其次为岩盐占 32%、蒸发盐占 14%。美国盐的基本用途如表 2 所示^[4]。

表 2 美国盐的基本用途

用 途	%	用 途	%
氯与烧碱	52	食品加工	8
纯 碱	2	农 业	4
其他化工产品	2	水处理和污水处理	2
公路化冰雪	20	其 他	10

原苏联(现独联体)盐业资源十分丰富,她拥有世界最大的盐矿和盐湖,其中乌克兰的阿尔条莫夫斯克矿床长 45 公里,宽 35 公里,距地面 75~290 米的盐层厚度达 80 多米,盐质含 NaCl 98% 以上。西伯利亚伊尔库兹克的矿盐储量有 2 亿多吨,不过埋藏较深,只适于水采。由西伯利亚到黑海之滨,分布着大大小小的盐湖共 3000 多个,其中以巴斯昆恰克盐湖最大,面积达 114 平方公里,盐质含 NaCl 96.5~99.3%。原苏联的盐产量约占世界总产量的 20.1%,而这些盐的 70~80% 为巴斯昆恰克盐场和阿尔条莫夫斯克生产联合企业所生产。原苏联工业消费的盐为总开采量的 63.7%,其中化学工业 27.3%,食品工业 5.3%,肉乳工业 6.8%,供应市场 18.6%,用于农业 17.7%。

德国不仅拥有丰富的钾盐资源,而且还拥有丰富的优质岩盐资源。德国是欧洲最大的产盐国,其中 55% 为岩盐,39% 为卤水析盐,其余的为以卤水为原料的真空蒸发盐。所产的盐大部分用于化学工业。德国共有 15 个制盐公司,其中较大的公司有德意志苏尔维工厂有限公司、下萨克森州钾与岩盐公司、道化学公司、北德意志制盐有限公司以及西南德意志盐厂有限公司。

盐湖不仅是制盐工业的重要资源,而且还能生产钾盐、溴、镁、锂、硼等许多盐化工产品。以色列死海工程公司(DSW)和约旦阿拉伯钾盐公司(APC)的盐湖氯化钾年产量仍居世界首位。DSW 目前所采用的是冷结晶法处理死海光卤石生产氯化钾的工艺,该公司认为他们每单位 K_2O 的加工费用是全世界最低的。经过扩大生产规模,DSW 已大幅度地将氯化钾的年产量提高到 270~280 万吨。DSW 虽然拥有质高价廉的海水资源,但仍研究生产更高产值的产品——硫酸钾和硝酸钾。他们近期是通过用氯化钾代替氯化钠电解制取氯并副产氢氧化钾,后者再用硫酸或硝酸处理,以生产硫酸钾或硝酸钾。更长远的计划是利用 Rotem 磷酸工厂排出的磷石膏废料与氯化钾反应来制取硫酸钾。APC 的氯化钾工厂于 1982 年建成,设计能力为年产氯化钾 120 万吨。目前 APC 已与芬兰公司(YIT)签订合同,投资 1100 万美元进行技术改造,并使生产能力增加 200 万吨。APC 还从国际开发部的美国机构中取得 150 万美元的资助,用以建立一个冷结晶法的中试工厂。APC 的硫酸钾生产装置将于 90 年代初投产,预计生产能力为 13.9 万吨。美国大盐湖由于 1985 年的大雨,使湖水泛滥淹没盐田,致使大盐湖矿物和化学制品公司所属工厂停产。如果用泵排水成功的话,该公司所属工厂可望在 1989 年内恢复生产,不过要全面恢复硫酸钾的生产能力,估计还得三年时间。与此同时,距大盐湖以西 120 公里的盐沼地区却无问题,在 Wendover 的 Kaiser 化学制品公司仍继续生产氯化钾。美国利用大盐湖加工硫酸钾和硫酸钠的能力分别为 25 万吨/年和 15 万吨/年。不过由于盐湖卤水浓度稀而且蒸发能力不够,这些生产能力一直没有达到。美国 Kerr-Mc Gee 化学公司有两个工厂目前

仍在继续利用西尔斯湖晶间卤水生产钾盐、硼酸盐、碳酸钠及硫酸钠等。两厂之中的 Trona 工厂生产的硼酸盐有五水硼砂、无水硼砂和硼酸,而 Westend 工厂则生产十水硼砂、五水硼砂和无水硼砂。含硼产品的总产量约为 15 万吨。澳大利亚湖盐生产主要集中在马可力德湖和列夫罗依湖。马可力德湖的卤水除用于生产盐以外,还生产无水钾镁矾,无水钾镁矾厂的设计生产能力为 20 万吨/年。盐湖在原苏联境内分布比较广泛,西起黑海沿岸,东至西伯利亚东部,北起西伯利亚北部,南至中国、蒙古、伊朗和土耳其的边界。尽管原苏联盐湖如此广泛,但均为普通盐类,无重要经济价值。比较著名的盐湖有厄尔顿湖、英吉尔湖和卡拉博加兹海湾。

三、我国盐化工展望

根据轻工部盐务总局的预测,到 2000 年,我国盐的需要量为 3400 万吨,其中食盐 840 万吨,两碱(纯碱与烧碱)用盐 2000 万吨,农牧用盐 100 万吨,渔业用盐 60 万吨,其他工业用盐 200 万吨,出口盐 200 万吨。工业用盐比例由 1980 年的 25.9% 上升到 64%;食盐由 45.0% 下降至 24.7%。生产计划安排 2000 年产盐 3500 万吨,1990 年为 2000 万吨。盐化工重点发展溴素,要求达到 1.2 万吨/年。

为实现上述战略目标,并借鉴外国经验,我们应从以下几个方面去努力:

1. 研究适合我国情况的卤水净化方法

石膏型卤水在制盐过程中结垢严重。西欧倾向于卤水净化,日本倾向于石膏品种防垢。结合我国情况,以采用石膏品种法为宜。

对于芒硝型卤水,因芒硝影响盐质,而我国无水硝供不应求,所以必须研究出简便可行的盐硝分离方法。冷法提硝因流程繁、能耗高而不可取,热法提硝是今后的发展方向。

2. 制盐设备向单系列大型化发展

国外大型真空制盐设备单效加热面积在 600~1400 米² 之间,单系列生产能力在 30~60 万吨/年之间,少数达到了 100 万吨/年。我国大型真空制盐设备单效加热面积在 400~800 米² 之间,与国外差距不大,而单系列生产能力却只有 10~20 万吨/年,差距较大。这种状况改变了才能大大提高劳动生产率。国外劳动生产率为 1400 吨/人·年,而国内先进水平只有 200 吨/人·年。

3. 合理用能、降低消耗

国外的真空制盐正向着多效、热电联产和加压蒸发的方向发展。真空罐效数国外多为五效,我国为四效;国外锅炉蒸汽压力为 3.2~7.6 兆帕,比较高,国内只有 2.3~3.9 兆帕;国外已广泛采用热泵加压蒸发制盐,国内却不多见。因此,必须采取措施,合理用能、降低消耗。国内外能耗对比如表 3 所示。

表 3 国内外每吨盐能耗

	蒸汽/吨	标煤/公斤	电/度	热经济
国 内	1.2~1.7	175	44~77	2.5~3.2
国 外	0.63~1	145.4	20~45	3~4.5

4. 提高设备材质、加强防腐研究

国外加热室列管普遍采用含 30% 镍的铜镍合金,蒸发室内壁衬蒙乃尔合金,日本倾向于不锈钢。钛材防腐性能较好,但价格昂贵,不便推广使用。结合我国情况,以发展低合金钢为宜,

故应加强低合金钢防腐性能的研究,同时应解决材料加工技术、设备定型配套等问题。

5. 利用盐卤资源,发展化工生产

我国盐湖和海水资源虽早有开发利用,但范围有限,深度不够。我们不仅要有利用盐卤资源提取的第一代产品,而且还必须利用第一代产品去开发第二代和第三代产品。我们应像国外那样,一个产盐基地同时也是一个盐化工生产联合企业。

