



卤水化工

马欣华 主编

孙世庆 石奇 副主编



化学工业出版社

卤 水 化 工

马欣华 主编 孙世庆 石 奇 副主编

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

卤水化工/马欣华,孙世庆主编. —北京:化学工业出版社,1995

ISBN 7-5025-1499-6

I. 卤… II. ①马…②孙… III. 卤水-加工-工艺学
IV. TS392

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01756 号

出版发行 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 总编辑 蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 三河市科教印刷包装集团
装 订 三河市前程装订厂
版 次 1995 年 5 月第 1 版
印 次 1995 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 $\frac{1}{32}$
印 张 11
字 数 292 千字
印 数 1—2 500
定 价 24.00 元

發展鹽化工
造設大鹽業

劉兆才

一九四四年十月

EA070/1302

发展卤水化工 工大有作为

董志华

九四、十二

加强科学研究，
开发苦卤综合利用，
保护海域环境，
改善原盐及副产品质量，
不断提高盐业综合利用经济效益而努力！

王青华

一九九四年十二月廿日

序

制盐工业在国民经济中占据重要地位,我国盐产量居世界第二位。卤水化工是制盐工业的重要组成部分,它不仅产出多种产品,还影响着盐的产量和质量,甚至牵制着盐区的环境保护。

卤水化工创始于 20 世纪初期,卤水盐类分离技术建立在水盐相平衡理论基础上的一个门类,它随着近代热力学理论的发展而迅速发展,并已趋于成熟化。现在全国的海盐、井盐、矿盐、湖盐区先后建立起盐化工厂,卤水化工产品成为许多部门不可缺少的原料。

为了适应制盐卤水化工工业新的发展形势需要,由马欣华、石奇、孙世庆等编写的《卤水化工》一书,将于 1995 年初与广大读者见面。本书凝聚了作者多年来从事盐业化工的科研成果与管理生产经验,并总结了制盐卤水化工生产的技术成就。它着重阐述水盐相平衡和混合溶液相平衡这一理论基础及其生产工艺技术,并介绍了设备选择、选材与防护等内容。是为从事制盐卤水化工的管理、科研、设计、生产技术人员需要,还可以做为大专院校师生的学习参考书籍。本书的出版对制盐卤水化工工业的发展将起到推进作用。感谢马欣华等同志为卤水化工事业付出的辛劳和贡献!

谭洽

一九九四年十二月于北京

前 言

本书诞生的背景是在原盐务总局张忻之局长倡议下,几任局长:刘兆才、董志华局长及谭洽副局长的支持下,集编者 30 多年来教学与科研的成果以及生产实践的体会编写而成。

编写《卤水化工》一书是适应制盐工业迅猛发展的需要,是卤水化工工业成为制盐工业重要分支的结果。制盐工业既是生产维持人类生命必须营养源的工业,又是化学工业不可缺少的化工基础原料的部门,因而,它的发展与技术进步关系着国计民生。

制盐工业在建国以来,发展迅速,取得了可喜的成绩。随着科学技术的发展,急需提高本行业的管理水平和技术水平,使本行业步入新的阶段,经济效益、社会效益双丰收。为适应迅速发展的经济形势,制盐卤水综合利用产品在众多行业的环绕与推动下,形成卤水化工工业,在经济中占据重要位置。近代各种学科的进展,互相制约,互相推进,卤水综合利用必需引入新理论、新技术,建立起高新技术的产品结构,以推进其再发展,再前进。

本书是将建国以来制盐卤水综合利用体系的技术发展全貌,从基础理论、技术水平以及技术路线等方面都予以反映,并将编者近年来完成“国家自然科学基金项目”的重要科研成果也展示在书内,以力求尽快地来推进本领域的工艺技术得以上升与提高。

《卤水化工》一书从国内海盐苦卤、井矿盐卤、湖盐卤中,分离出氯化钾、无水硫酸钠、硫酸镁、氯化镁、溴等产品的生产工艺

过程、工艺条件及设备选择等生产技术方面进行阐述。重点以水-盐相平衡为理论基础,引入混合溶剂相图理论,扩大热力学领域的应用范围,指导卤水综合利用体系的加工工艺过程和工艺条件,并扩展卤水分离技术为开拓新的综合利用技术路线提供依据,展现出新工艺、新设备的应用前景。本书并对设备的选材与防护以及卤水化工中的原料、中间物料、产品的检验分析等内容也作了详述。

总之,该书是较系统全面地介绍卤水化工工程的书籍,具有生产技术的理论性与实用性,对科研、教学、生产均有指导意义。

本书也反映了我国卤水化工工业广大科学研究、工程技术人员等多年的工作成果,通过科学试验与生产实践创新了卤水化工的基础理论,开发了新的生产工艺路线,具有中国的特色和独创性。

参加编写人:第一章石奇、孙德起;第二、三、七、八章马欣华;第四章孙世庆、马欣华;第五章孙德起;第六章张殿秋;第九章安桂华;第十章洪光前。

在编写和审改过程中,沈志孝、藏硕人等同志提出宝贵的建议并予以审阅,同时还得到盐业化工专业委员会的全力支持与指导,一并在此表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,书中的错误与缺点,愿望读者批评指正。

马欣华

一九九四年十二月于北京

内 容 提 要

本书较全面系统地总结了国内制盐工业综合利用盐卤生产系列产品的技术成就。

全书共分十章。书中利用水盐体系和混合溶液体系相平衡理论,比较详细地阐述了从海盐苦卤、井矿盐卤、湖盐卤中分离制取氯化钾、硫酸钾、无水硫酸钠、氯化镁、硫酸镁、溴以及硼砂、氯化锂等产品的生产工艺原理、生产方法、主要设备、操作控制和消耗指标;同时还介绍了卤水化工生产的发展、腐蚀与防护以及生产检测、产品性质与用途、质量标准等内容。

本书可供制盐工业和化学工业科技人员和大专院校有关专业师生阅读参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 卤水化工在国民经济中的作用	1
一、卤水化工的概念	1
二、国内外的资源与产品产量	1
三、主要产品的性质及用途	6
第二节 卤水化工原料的分布及产品发展	11
一、海盐苦卤工业	11
二、井矿盐及井卤工业	13
三、湖盐工业	14
第三节 卤水化工工业的发展趋势	16
一、海盐卤水盐类分离技术	16
(一) 海盐苦卤的利用	16
(二) 海盐苦卤分离方法	18
二、矿盐卤综合利用	21
参考文献	22
第二章 海盐苦卤制造氯化钾	23
第一节 苦卤分离理论	23
一、海水、卤水及苦卤	23
(一) 海水、卤水的组成	23
(二) 卤水盐类特性	26
(三) 苦卤的性质	29
二、苦卤分离理论基础	32
(一) 常温下 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} \parallel \text{SO}_4^{2-}、\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 水盐相 图中平衡体系与介稳体系交叉的研究	32

(二) 卤水钾盐在混合溶液中析出规律	39
第二节 兑卤法生产氯化钾	43
一、工艺原理	43
二、工艺过程	47
三、主要设备	50
(一) 蒸发设备	50
(二) 真空结晶器	54
第三节 海盐苦卤的处理	57
一、化学处理法	57
二、冷冻法	59
三、添加氯化镁法(兑卤法)	64
第四节 兑卤法生产氯化钾操作控制	65
一、原料混合卤制备	65
二、蒸发与保温沉降	67
三、冷却结晶	69
四、分解洗涤制取氯化钾	71
(一) 完全分解两次加水、两次分离	71
(二) 粗钾两次加水洗涤工艺	73
第五节 产品的工艺设计	76
一、工艺设计要求	76
二、常用设计数据	79
三、设备及管道布置原则	80
参考文献	81
第三章 海盐苦卤制取硫酸钾	83
第一节 概述	83
一、以水盐体系为理论基础制取硫酸钾	85
二、混合溶液体系制取硫酸钾	86
第二节 氨化法制取硫酸钾	87
一、工艺原理	87
二、工艺过程及操作控制	94

第三节 利用高低温盐制取硫酸钾	99
一、工艺原理	99
二、工艺过程及操作控制	102
第四节 钾芒硝法制取硫酸钾	103
一、工艺原理	104
二、工艺过程及操作控制	105
参考文献	106
第四章 溴素生产	108
第一节 提溴原料	108
第二节 溴-水-卤水体系分析	110
一、氯和溴气在水中的溶解度	110
二、溴-水-卤水体系	113
三、溴在其它溶剂中的溶解度及其特性	116
第三节 蒸馏法生产溴素	117
一、工艺过程	117
二、制溴化学反应及操作控制	120
三、主要设备	121
四、主要技术数据	126
五、安全生产及劳动保护	127
六、溴产品的包装及储存	128
第四节 空气吹出法生产溴素	129
一、工艺过程	129
二、工艺条件及操作参数	130
三、空气吹出塔	133
第五节 离子交换树脂法生产溴	134
一、工艺原理及工艺过程	134
二、工艺条件	136
三、离子交换树脂的选择及质量标准	139
参考文献	140
第五章 无水硫酸钠生产	142

第一节 概述	142
一、国内外资源及生产消费	142
二、生产技术	143
第二节 原料芒硝的生产	144
一、盐田芒硝生产原理及工艺条件	144
二、高低温混合盐为原料生产芒硝	146
三、冷冻法制取芒硝	147
第三节 生产工艺	153
一、蒸发脱水法	153
二、盐析法	164
三、热熔法	168
四、热熔-盐析法	169
第四节 生产的干燥设备	171
一、气流干燥器	171
二、沸腾干燥器	174
参考文献	176
第六章 镁盐及其化合物	177
第一节 镁自然资源概况	177
第二节 氯化镁	179
一、性质及用途	179
二、生产方法	181
三、主要设备	185
四、氯化镁水合物的脱水	186
第三节 硫酸镁	198
一、性质及用途	198
二、生产方法	200
(一) 苦卤自然冷析法	201
(二) 高温盐溶浸法	201
第四节 碳酸镁	207
一、性质及用途	207

二、制取方法	207
三、卤水-纯碱法	209
参考文献	212
第七章 湖、矿盐产品生产	214
第一节 氯化物-硫酸盐型矿盐的分离	214
一、概述	214
二、分离理论	215
三、盐-硝联产工艺技术	227
(一) 工艺原理	227
(二) 工艺过程及操作控制	229
(三) 主要设备	230
(四) 产品质量的探讨	232
四、矿盐卤冷冻法分离食盐与无水硫酸钠	234
(一) 分离理论	234
(二) 工艺技术	236
五、混合溶液体系分离矿盐卤的技术展望	237
第二节 盐湖卤水制取钠盐	239
一、概述	239
二、盐湖卤水中制取食盐与无水硫酸钠	241
(一) 山西运城盐湖卤水	241
(二) 新疆盐湖卤水盐类的分离	247
第三节 盐湖卤水制取钾盐	249
一、概述	249
二、氯化物型盐湖卤水提取钾盐	252
(一) 分离理论	252
(二) 工艺过程及操作控制	254
三、硫酸盐亚型盐湖卤水制取钾盐	260
参考文献	263
第八章 井卤综合利用	264
第一节 概述	264

第二节 井卤制取氯化钾、硼砂、硼酸	266
一、井卤制取旦巴、旦水综合利用	266
二、井卤生产的操作控制	266
第三节 井盐卤水制取氯化锂	268
参考文献	271
第九章 腐蚀与防护	272
第一节 概述	272
一、腐蚀与防护的意义	273
二、腐蚀的特点	274
第二节 设备的腐蚀实例	279
第三节 选材与防护措施	281
一、铜材	281
二、钛材	283
三、不锈钢	285
四、管材	286
五、非金属材料	286
参考文献	287
第十章 生产的检测	288
第一节 卤水的分析	288
一、浓度的测定	288
二、pH值的测定	288
三、氯离子的测定——摩尔法	290
四、硫酸根离子的测定——硫酸钡重量法	291
五、钙、镁离子总量的测定——EDTA法	293
(一) 钙离子的测定	293
(二) 镁离子的测定	295
六、钾离子的测定	296
(一) 四苯硼酸钠重量法	296
(二) 四苯硼酸钠-季胺盐滴定法 (TPB-CTAB 滴定法)	297
七、溴离子的测定	300

(一) 次氯酸盐-碘量法	300
(二) 溴离子选择电极法	303
八、钠离子的测定	305
(一) 电荷平衡法	305
(二) 差减计算法	306
九、碳酸根、碳酸氢根离子的测定——双指示剂法	306
第二节 盐化工产品的分析	308
一、铁的测定	308
二、碘离子的测定	311
三、锰离子的测定	313
第三节 卤水化工产品的质量标准	315
一、工业盐	315
二、氯化钾	316
三、工业氯化镁	316
四、工业无水硫酸钠	317
五、工业溴	317
参考文献	318