

144605

钾氯化田盐

汪宗鲁 编著

食品工业出版社

1.7.

鹽田氯化鉀

汪宗魯編著

食品工業出版社

1958年·北京

50021

內 容 介 紹

本書介紹了利用海水制鹽后的苦澇，在鹽田以簡單設備進行氯化鉀生產的實際操作及其原理以及勞動組織、廠址選擇與設備、聯產品生產等。可供制鹽工業工作人員、技術人員以及有關院校師生參考。

鹽 田 氯 化 鉀

汪宗賢 編著

食品工業出版社 出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第192號

北京市印刷二廠印刷

新華書店發行

787×1092公厘 1.32·5 $\frac{7}{16}$ 印張·4插頁·117,000字

1958年2月北京第1版

1958年2月北京第1次印刷

印數：1-500 定價：(10) 0.95元

統一書號：15005·食78·(156)

序

在鹽田生产氯化鉀，就辽宁地区來說，还是一个新的工作。由于理論水平的限制，以及生产經驗的缺乏，在生产技术上还存在着一些問題，这是今后要改进的方向。

在編写鹽田氯化鉀一稿时，因時間倉迫，未及仔細考虑，写出之稿，亦未能慎重删改，其中不当或錯誤之处必多，請讀者多加指教和批評。

汪宗魯

目 录

第一章 总論	5
(一)氯化鉀的存在(5) (二)氯化鉀的性質(7) (三)氯化鉀的用途(10) (四)鹽田氯化鉀的生产特点(10)	
第二章 生产知識与操作	12
(一)生产流程(12) (二)兌滴(12) (三)蒸發(55) (四)保溫沉淀(64) (五)冷却結晶(68) (六)光鹵石分解(70) (七)粗鉀洗滌(86) (八)分离脫水(119) (九)燒火操作(120)	
第三章 兌滴比例与各部定額	120
(一)兌滴工序(121) (二)蒸發工序(122) (三)保溫沉淀工序(123) (四)冷却結晶工序(124) (五)光鹵石分解工序(125) (六)粗鉀洗滌工序(126) (七)生产每噸氯化鉀的消耗定額(127) (八)生产每噸氯化鉀的副产品(128) (九)氯化鉀回收率(128) (十)原料苦滴比重对定額的影响(129)	
第四章 劳动組織	138
第五章 厂址的选择与設備	140
(一)建厂时应注意事項(140) (二)設備(141)	
第六章 联产品生产	149
(一)精鹽(150) (二)滴塊(151) (三)硫酸鎂(153) (四)芒硝(165)	

第一章 总論

(一) 氯化鉀的存在

氯化鉀的来源有採自鉀鑛石或鉀硅酸鹽鑛者，亦有採自海藻灰者。海鹽地区产鹽后的母液（苦澗）中也含有不少氯化鉀。

世界上最大的鉀鑛，首推苏联之索利加木斯克鑛。其断面如圖 1 所示：鑛層上面为复盖層。复盖層系由冲积層、石灰石、粘土和硬石膏所構成。其

下为岩鹽層、光鹵石層。光鹵石鑛呈鮮黃、橙紅、或磚紅色，其中含 8~28% KCl, 20~25% MgCl₂, 1~5% CaSO₄, 大

量 NaCl, 和不多的溴化物。光鹵石層的上部和下部，与鉀石鹽交錯地存在着。往下为主要鉀石鹽，即下層鉀石鹽区域，此層的上部为杂色鉀石鹽，含 40~55% KCl；下部为紅色鉀石鹽，含 10~35% KCl。鉀石鹽中杂质，主要为 CaSO₄ 和不溶物。最下層为深厚之下層岩鹽区。

其次如德国之斯塔斯富尔特鑛，亦属于这种苦澗層，其断面如圖 2 所示：

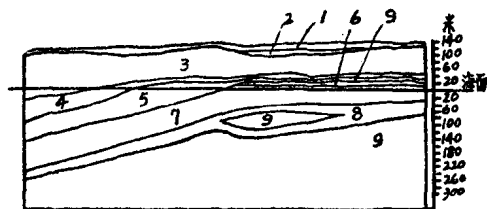


圖 1. 苏联索利加木斯克鑛断面圖

1. 冲积層
2. 石灰石
3. 粘土
4. 硬石膏
5. 岩鹽
6. 鉀石鹽
7. 光鹵石
8. 下層鉀石鹽
9. 下層岩鹽区

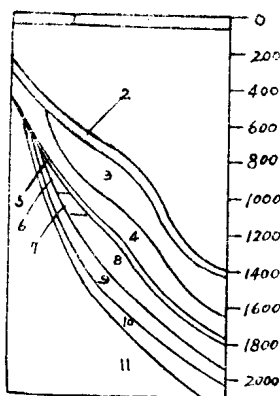


圖 2. 德國斯塔斯富爾特
鑛断面圖

1. 粘土表層 2. 粘土与石灰
岩薄脈層 3. 新岩鹽層 4.
石膏与含水物 5. 含鹽粘土
層 6. 鉀石岩 7. 鉀鹽鎂矾
8. 光鹵石層 9. 硫酸鎂石層
10. 杂鹵石層 11. 古岩鹽層

固形苦澇層更分为岩鹽(NaCl)層、無水石膏(CaSO_4)層、光鹵石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)層、硫酸鎂石($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)層和杂鹵石($\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)層, 这些層互相杂錯地存在着。鑛石达 30 多种, 其中主要的鉀鑛石有鉀鹽鎂矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、光鹵石、硫酸鎂石、鉀石鹽($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$)、和硬鹽($\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等, 其組成如表 1。

含鉀的硅酸鹽鑛物, 如鉀長石、霞石、白榴石、云母、海綠石、明矾石等, 均含有鉀, 含鉀量以氧化鉀計, 其成份如表 2。

目前我国尚未發現大量鉀鑛,

表 1.

鉀鑛石組成表

組 成	鑛物名称	鉀鹽鎂矾	光鹵石	硫酸鎂石	鉀石鹽	硬 鹽
硫酸鉀	K_2SO_4	21.3			1.5	15
氯化鉀	KCl	2.0	15.5	11.18	26.3	30
硫酸鎂	MgSO_4	14.5	12.1	21.5	2.4	
氯化鎂	MgCl_2	12.4	21.5	17.2	2.6	20
氯化鈉	NaCl	34.6	22.4	26.7	56.7	2
硫酸鈣	CaSO_4	1.7	1.9	0.8	2.8	
不溶物		0.8	0.5	1.3	3.2	
水份		12.7	26.1	20.7	4.5	
平均含鉀		12.8	9.18	7.5	17.4	
最低鉀量		12.4	9.0		12.4	

表 2.

含鉀硅酸鹽鐵成份表

成 份	礦物名稱	鉀長石	霞石	白榴石	白云母	海綠石	紅明礬石	白明礬石
K ₂ O%		12.79	6.51	9.81	4.41	6.96	9.51	5.68

因此鉀鹽來源，尚不能依賴鉀礦的供應。

海藻灰中含有不少的鉀。海藻晒干后，以火燒之成灰，用水溶浸灰中鹽份，可提制鉀鹽。海藻按其種類不同，其灰份含鉀量亦各異，氧化鉀含量最低為 2.76%，最高達 13.13%，平均約 8% 左右。惟海藻量不算太多，因此，大規模提制鉀鹽，亦難仰給于海藻。

海水中含有 KCl，每 100 c.c. 中約含 KCl 量 0.07 克左右，含量太少，提制不易。然海鹽地區產鹽后殘存的母液（苦澗），每 100 c.c. 中含 KCl 約 2.5 克，較海水含量增大 35 倍多，有提制的經濟價值。苦澗伴隨產鹽而生，其量甚大，是生產 KCl 的良好原料。因此，利用苦澗製造 KCl，對於國民經濟是有很大意義的。

(二) 氯化鉀的性質

KCl 為白色結晶，在 25°C 時的比重為 1.987，融點 770°C。KCl 水溶液的沸點，隨着溶液中 KCl 含量的增加而升高，沸點的高低和溶液濃度的大小成正比例，KCl 水溶液濃度與沸點關係，如表 3 及圖 3 所示。

表 3.

氯化鉀水溶液濃度與沸點關係表

每 100 克水中 氯化鉀之克數	9.2	16.7	23.4	29.9	36.2	48.4	57.4
溶液沸點°C	101	102	103	104	105	107	108.5

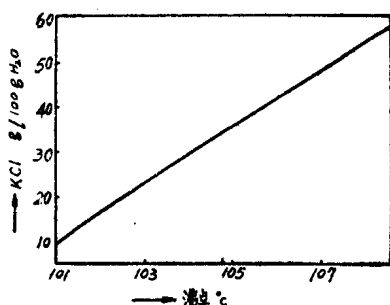


圖 3. 氯化鉀水溶液濃度與沸點關係圖

KCl 對於水的溶解度是隨著溫度的升高而急劇增加的；因此，可利用這一特點，冷卻高溫下的飽和溶液，可析出相當於溫度差的 KCl 結晶，利用再結晶法，以製造純 KCl。KCl 在水中的溶解度，如表 4 及表 5 所示。

將 100 克水溶液中所

表 4. 氯化鉀在 100 克水溶液中的溶解度

溶解度 \ 溫度 °C	0	10	20	30	40	50	60	80	100
100 克水溶液中氯化鉀之克數	22.2	23.8	25.5	27.2	28.7	30.1	31.3	33.8	36.0

溶解的 KCl 克數，換算為 100 克水中所溶解的克數：

例如在 0°C 時，100 克溶液中的水份量為 $100 - 22.2 = 77.8$ 克，故 100 克水中所溶解的 KCl 克數為：

$$\frac{22.2}{77.8} \times 100 = 28.53$$

同樣，計算出其餘各種溫度下，100 克水中所溶解的 KCl 量如下：

表 5. 氯化鉀在 100 克水中的溶解度

溶解度 \ 溫度 °C	0	10	20	30	40	50	60	80	100
100 克水中氯化鉀之克數	28.53	31.37	34.23	37.36	40.25	43.06	45.56	51.06	56.25

根据表 4 表 5 作出 KCl 在水溶液中及水中溶解度曲线如下图。

从图中可以看出，KCl 在水中溶解度，随温度升高而增加；100 克水中 KCl 的溶解度，随温度升高而急剧直线上升，100 克溶液中，溶解 KCl 之克数，随着温度的升高，增加较少，温度愈高时，这种现象，愈形显著。

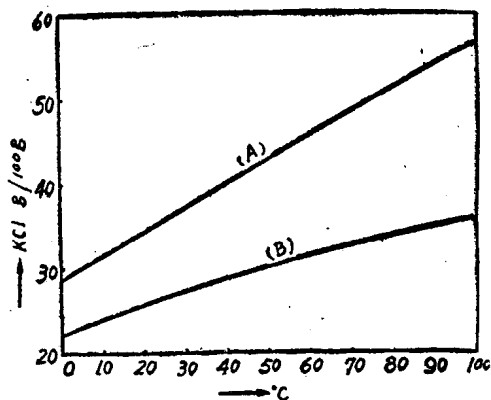


图 4. 不同温度氯化钾在水中的溶解度曲线

- A. 100 克水中氯化钾溶解度
- B. 100 克溶液中氯化钾溶解度

KCl 对于 $MgCl_2$ 水溶液的溶解度，是随着溶液内 $MgCl_2$ 含量的增加而减少的，不论 $MgCl_2$ 含量若干，KCl 的溶解度，都是随着温度的升高而增加的。

表 6. 氯化镁水溶液中氯化钾溶解度

KCl(g)/100g 的水溶液 MgCl ₂ %	°C					
	-10	0	25	50	75	100
0	19.6	21.8	26.4	30.1	33.2	35.9
5	14.5	16.1	20.3	23.9	26.9	29.8
10	9.8	11.3	14.9	18.2	21.2	24.0
15	6.1	7.4	10.5	13.4	16.2	18.8
20	3.4	4.3	6.7	9.2	11.7	14.3
25	2.0	2.6	4.1	5.8	8.0	10.6

根据表 6 数值繪成曲綫圖如下:

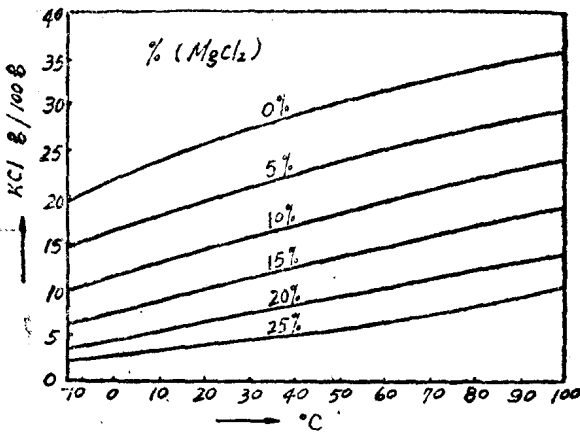


圖 5. 濃度不同的氯化鎂溶液中氯化鉀的溶解度

(三) 氯化鉀的用途

KCl 是極重要的化工業原料, 在工業上的用途很廣。KCl 是制造各種鉀鹽的基本原料, 如氫氧化鉀和氯酸鉀等。氯酸鉀是制造火柴、焰火、火葯或黑色火葯不可缺少的原料; KCl 可作融劑, 是電解 $MgCl_2$ 制金屬鎂時不可缺少的東西; KCl 又作消熔劑, 在夜間開砲時以消滅槍口或砲口發出的火焰; KCl 在醫藥上用作利尿劑; 農業上的鉀肥料也有用氯化鉀來制取的。因此, 隨着工農業生產的發展, 國家對於 KCl 的需要, 也日益迫切。

(四) 鹽田氯化鉀的生產特點

海鹽生產的原料——海水, 是取之不尽, 用之不竭的。我國海鹽地區, 面積廣闊, 因此, 產鹽後剩餘母液, 比重達 30°

Be' 左右的苦澇量很大。產鹽 1 噸能洩出 30°Be' 苦澇，以 0.5 立方米計算，全國海鹽區洩出苦澇量是相當龐大的。因此，適當地利用苦澇來生產 KCl 和其他聯產品，才能充分使工業資源不被丟棄。同時為了提高鹽的質量，盡量避免使用或摻兌苦澇來晒鹽，必須給苦澇打開銷路，才有利於苦澇洩除的工作。鹽田苦澇，除少部分供應化工厂使用及熬制澇塊 ($MgCl_2$) 外，因儲澇設備較少，無處容納，一般多作為廢物處理，放入大海，實堪可惜。部分熬制澇塊的苦澇，因 KCl 未經提制，充作澇塊雜質，不但損失了可貴資源，而且降低了澇塊質量。

廣泛地开展鹽田 KCl 生產，對於海鹽生產，其好處是很大的。鹽田 KCl 的特點，首先是適於灘田的分散性。由於灘田分散，面積廣闊，因此使運輸苦澇集中一地發生困難。苦澇耗用量很大，每噸 KCl 耗用苦澇以 70 立方米計，遠道運輸苦澇，實得不償失。因此，以苦澇供應化工厂，便要受到一定限制，第 1 季度常因缺少原料而停產。

其次是就地取材，使數量大成本低的苦澇，更廣泛地得以利用。在熬制澇塊前，首先提制 KCl 原料光鹵石，以制取 KCl，可充分發揮國家資源的效用。

再次是鹽田 KCl 建廠簡易，國家投資少。年產量達 4 萬噸鹽的集中鹽田，可洩苦澇 2 萬立方米，滲透損耗以 30% 計，尚可供苦澇 1 萬 4 千立方米，即可建鍋 2 排，從事生產。每排鍋月產量可達 7 噸，全年生產有效時間，以 10 個月計，兩排鍋年產量可達 140 噸。若有更多的單位小廠投入生產，則年產量不算太低。每廠建廠時間約兩個月可竣工，需要建廠費用約計 5 萬元左右。

最後鹽田 KCl 生產，是增加鹽田付產品的重要措施。利

用生产 KCl 付生的 35°Be' 以上濃厚滴，可熬制含 MgCl₂ 50% 工業用較高質量的滴塊；兌滴時析出的苦鹽，以及蒸發溫度 118°C 以前析出的鹽，可洗滌成為精鹽；118°C 以後析出的高溫結晶，及保溫沉淀過程中的低溫結晶，可提制硫酸鎂或于冬季溶解後，凍制芒硝。

廣泛地开展鹽田 KCl 生产，可大量处理 30°Be' 左右的苦滴，對於提高鹽的質量和降低成本，將起到積極的推動作用。

第二章 生产知識与操作

鹽田 KCl，是經過兌滴、加熱蒸發、保溫沉淀，冷卻結晶、分解、洗滌、分离脫水等工序而制成的。茲將有關鹽田 KCl 生产知識与操作，分述于后：

(一) 生产流程（另見插表）

(二) 兌 滴

兌滴是把 30°Be' 苦滴摻兌 35°Be' 濃厚滴的操作。未被稀釋的苦滴，NaCl 是飽和的，溶液的平衡組成是一定的。當原料苦滴中加入濃厚滴後，則 MgCl₂ 的含量增加，由於共同离子氯离子總濃度的增大，迫使 NaCl 的溶解度減小，使部分 NaCl 結晶出來。原料苦滴中的成份，已呈平衡狀態，就 NaCl 來說，在溶液中解離為鈉离子和氯离子，其平衡關係以下式表示之：

$$\frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = K \quad (K \text{ 为常数})$$

將濃厚滴加入原料苦滴中后,由于氯离子总濃度的增强,使原有平衡遭到破坏,因此必須建立新的平衡,其平衡关系如下:

$$\frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-_{\text{NaCl}} + \text{Cl}^-_{\text{MgCl}_2}]}{[\text{NaCl}]} = K$$

式中 $\text{Cl}^-_{\text{NaCl}}$ 表示 NaCl 解离的氯离子, $\text{Cl}^-_{\text{MgCl}_2}$ 表示 MgCl_2 解离的氯离子。为了維持其常数 K 值不变,而 NaCl 溶解度小于 MgCl_2 溶解度,因此、部分 Na^+ 和 Cl^- 結合为 NaCl 分子,脱离液体系統,于是 NaCl 从溶液中結晶出来。NaCl 結晶的析出,因受粘度較大的 MgCl_2 溶液的影响,NaCl 微小晶体間附着 MgCl_2 ,其味較苦,故名苦鹽。須經過洗滌过程后,方可制取精鹽,苦鹽备作洗滌精鹽原料之用。温度較低时 NaCl 析出量亦較多,但在温度过低的情况下,由于 MgSO_4 溶解度减小,伴随着 NaCl 析出,其苦味亦加重。原料苦滴中兑入濃厚滴愈多时,則 NaCl 的析出量亦愈大。

(1) 原料苦滴 产鹽后比重达 30°Bé 左右的苦滴,是生产 KCl 的良好原料。每 100 c.c. 苦滴中, KCl 的含量約 2.0 至 3.5 克,一般多在 2.5 克左右。滴水中 KCl 的含量,随滴水質量的优劣而变更。苦滴比重愈高,或循环使用

表 7. 原料苦滴組成表

比 重 $^\circ\text{Bé}$	化学組成 g/100 c.c.			
	MgSO_4	MgCl_2	KCl	NaCl
30	7.66	11.70	2.36	14.88
30	8.23	12.67	2.55	13.67
30.9	9.20	16.61	3.41	8.22
29.0	6.84	15.15	2.10	11.10
31.5	9.93	17.37	3.54	8.27

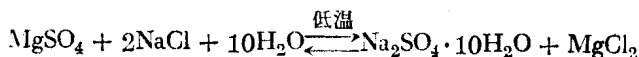
次数愈多时，由于 KCl 溶解度较大，不易达到饱和，因此溶存在母液中的 KCl 量亦逐渐增多。原料苦滴质量如表 7。

(2) 降低苦滴中硫酸镁和氯化镁含量的比值 海水中硫酸盐为 CaSO_4 和 MgSO_4 。在日晒加工浓缩过程中，比重超过 16°Bé ，则 CaSO_4 逐渐析出。至 30.2°Bé 时， CaSO_4 已析出净尽。因此， 30°Bé 以上的原料苦滴所含的硫酸盐只有 MgSO_4 。 MgSO_4 的存在，对于 KCl 的生产是很不利的。 30°Bé 苦滴中 MgSO_4 的含量约 7% 左右，加热蒸发，1 水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 伴随着 NaCl 结晶出来。自锅内捞出的盐，因含有大量的 1 水硫酸镁，精制困难。同时混合晶中易附着 KCl，而损失钾量。

KCl 的原料苦滴，以含 MgSO_4 少而氯化镁稍多为宜。即 MgSO_4 和 MgCl_2 的比值小者，才适合于 KCl 的生产。

如何降低苦滴中 MgSO_4 的含量呢？

首先是冷冻苦滴：经冬季储存的苦滴，因自然冷冻，析出块状透明 7 水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 结晶，或利用冷冻机冷冻，使析出 7 水硫酸镁，以减少制钾过程中的困难。或于苦滴中添加含 NaCl 量较多的咸水，利用冬季低温，冷冻芒硝。使苦滴中 MgSO_4 与 NaCl 起复分解作用，生成芒硝，以除去苦滴中大量硫酸根。其反应如下：

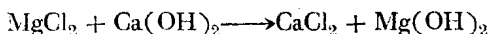


芒硝是含有 10 分子结晶水的硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，易风化而成无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。将析出芒硝后的母液，进行蒸发，迨比重达 30°Bé 以上时，用来生产 KCl 比较有利。

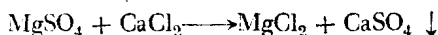
其次，是利用高低温度，来控制 MgSO_4 的含量。将原料苦滴加热蒸发，由于 MgSO_4 和 NaCl 溶解度的不同，先后结

晶析出。当温度达 116°C 至 118°C 时, 大量析出 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl , 然后将溶液放冷至室温, 使析出 MgSO_4 和 NaCl 沉淀后, 利用澄清液熬制 KCl , 这样亦可使苦滴中大部分硫酸根得以除去。

再次, 是利用化学反应, 往苦滴中添加氯化钙, 以除去 MgSO_4 ; 或于热苦滴中添加消石灰, 生成氯化钙和氢氧化镁:



生成的 CaCl_2 和 MgSO_4 作用后, 生成 MgCl_2 和 CaSO_4 沉淀:



苦滴加 CaCl_2 后, 不但可除去苦滴中大量硫酸根, 而且也增加了 MgCl_2 的含量, 以利于 KCl 生产。由于 MgSO_4 的减少, 蒸发时析出的 NaCl , 质量较纯, 捞出后稍加洗涤, 即得较高质量的精盐。但是生成的硫酸钙, 粒子较小, 不易分离。根据日人岡氏的研究, 常温时往苦滴中添硫酸根当量的 120% 的氯化钙, 同时加入苦滴量 10% 的水时, 可以除去 98% 的硫酸根, 如图 6 所示: 生成的硫

酸钙是二水化物 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 用途很广, 品质亦纯。每吨苦滴中需 58 公斤无水氯化钙 (约需 50 公斤消石灰) 及 200 公斤水, 可得 90 公斤石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 但粒子细微, 不易过滤。若于 100°C 时添加氯化钙, 则生成的

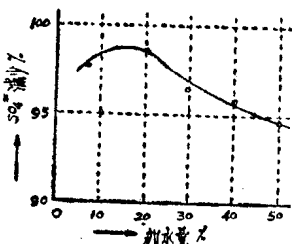


图 6.

硫酸钙, 粒子稍大, 易于过滤, 惟生成的硫酸钙系无水物, 用途较狭。经此法处理后的苦滴, 其中硫酸镁的含量, 仅占 0.1% 左右, 使 MgSO_4 和 MgCl_2 比值大大降低。

为降低原料苦滴中 MgSO_4 和 MgCl_2 含量的比值, 最

經濟而实用的方法，是在灘內直接晒苦澇，以提高其濃度，使 NaCl 和 MgSO₄ 充分析出，則 MgCl₂ 含量相對增加。

除上述方法減少苦澇中 MgSO₄ 的含量外，現時 KCl 生產，採取兌澇方法，往苦澇中添加 35°Bé 濃厚澇，增加苦澇中 MgCl₂ 的含量，相對地使 MgSO₄ 和 MgCl₂ 含量的比值降低。

(3) 兌澇比例與光鹵石的生成 苦澇中兌入濃厚澇愈多，則 MgCl₂ 愈多，MgCl₂ 的多寡，直接影響着苦鹽的析出量和光鹵石的生成量等。

首先研究 MgCl₂ 含量的大小對於 NaCl 的關係。在不同溫度的情況下，就三組份系統來說，MgCl₂ 和 NaCl 的溶解度如表 8。

表 8. 不同溫度氯化鎂與氯化鈉在水中的溶解度

溫度 °C	液 相				固 相
	g/100 g 溶液		M/1000 MH ₂ O		
	NaCl	MgCl ₂	2NaCl	MgCl ₂	
-10	24.8	0	50.8	0	NaCl·2H ₂ O
	19.0	5.0	38.5	12.45	"
	13.8	10.0	27.9	24.8	"
	9.4	15.0	19.2	37.5	"
	7.8	17.5	16.1	44.3	NaCl·2H ₂ O+NaCl
	5.6	20.0	11.6	50.85	NaCl
	2.5	25.0	5.3	65.2	"
	0.7	30.0	1.6	81.9	"
	0.3	32.9	0.7	93.2	NaCl+d MgCl ₂ ·8H ₂ O
	0	33.0	0	93.2	d MgCl ₂ ·8H ₂ O
-5	12.5	12.0	25.5	30.1	NaCl·2H ₂ O+NaCl
	26.3	0	55.0	0	NaCl
	20.0	5.0	41.1	12.6	"
	14.6	10.0	29.8	25.1	"