

工业卤苦盐制

〔日〕福永范一 著

輕工業出版社

工業鹵苦與鹽製

【日】 范 永 福 一 著

唐 漢 三
曲 惠 新 合 譯

輕工業出版社

1959年・北京

目 录

第一編 制鹽工業	4
第一章 緒論	4
第一节 鹽的用途	4
第二节 鹽的性質	7
第二章 制鹽原料	12
第一节 制鹽原料概論	12
第二节 海水	15
第三节 鹵水	20
第三章 制鹽法概論	33
第一节 制鹽法的分類	33
第二节 关于蒸發的計算方法	34
第四章 自然蒸發法	40
第一节 总論	40
第二节 日本旧式鹽田	49
第三节 自然濃縮裝置	64
第四节 砂層貫流式鹽田	75
第五节 日晒鹽田	79
第五章 煎熬法	99
第一节 煎熬与傳热	99
第二节 鍋垢問題	102
第三节 平鍋制鹽法	108
第四节 蒸汽利用式制鹽法	112
第五节 真空式制鹽法	117
I 真空蒸發的概念(117)	II 蒸發罐的操作(123)
III 多效罐的計算(136)	IV 附屬設備(141)

第六节 蒸汽加压式制鹽法	144
第七节 电热式制鹽法	154
第二編 苦鹵工業	165
第一章 緒言	165
第二章 苦鹵	165
第一节 苦鹵的生产与利用情况	165
第二节 苦鹵的成分及其物理性質	168
第三节 苦鹵的貯藏及其性質的变化	170
第三章 苦鹵工業总論	172
第四章 苦鹵工業各論	175
第一节 硫酸鎂	175
第二节 芒硝	177
第三节 氯化鉀	179
第四节 溴	188
第五节 硼酸	198
第六节 氯化鎂	201
第七节 鎂	202
第八节 碳酸鎂	208
第九节 鎂洋灰	214
附录 关于鹽業的分析方法	218

第一編 制鹽工業

第一章 緒 論

第一节 鹽的用途

鹽是人类生活上不可缺少的一种营养素；这是人所共知的。同时，它又是化学工業的基本原料，从这种原料制出的純碱、苛性鈉、碳酸氫鈉、氯等，广泛地应用于人类衣食住各个方面。如果詳細叙述鹽的用途，需要很大的篇幅，茲按所附的鹽的用途表概略地加以說明。

1. 家 庭

鹽在家庭的日常生活中，除表 1 所列者外，用处很多，因为过于繁杂，从略。

2. 食 品

人 1 天要攝取約 17 克，1 年約 6 公斤食鹽，这是生理上所必不可少的。日本人实际每人每年用在調味上的食鹽量約有 13 公斤，其中約有三分之一是用于需鹽最多的醃菜。豆醬、醬油、醃魚、面类等，都是日本人的生活必需品，而制造奶油也需要优良的小粒鹽。

3. 医 药

表 1 所載都是食鹽的直接用途。其中，人工礦泉鹽是無水硫酸鈉 22 份、硫酸鉀 1 份、食鹽 9 份、碳酸氫鈉 18 份的混

合物，做緩瀉劑使用。

4. 农 業

植物选种，应用比重选种法需用食鹽溶液；食鹽作为肥料使用，可使土壤中的水不溶性有效成分变为可溶性，並可改进土壤的物理性能而增加它的含水量。对于蕎麦及灯芯草、大麻之类的纖維作物，食鹽有起肥料作用的效果。

5. 家 畜

家畜在生理上也需要食鹽，平均一日一头家畜应供給的食鹽量是：耕牛 30~40 克，乳牛 20~30 克，綿羊和山羊 2~6 克，猪 3~10 克，馬及驢 10~20 克。为了便于家畜舐食及防止浪費，家畜用鹽常压成鹽磚使用。

6. 工 業

(1) 制碱工業 工業用鹽中最为重要且用量最多的是制碱。制碱工業現在采用的方法主要是氨碱法和电解法。

氨碱法是首先制成碳酸氫鈉和氯化銨，然后烘烤碳酸氫鈉而成純碱（無水碳酸鈉）；氯化銨或直接作氮肥使用或与石灰乳發生作用以回收氨，同时使氯化鈣殘留在廢液中。其主产品的純碱，有一部分經苛性化而成苛性鈉，但純碱本身的最主要用途是制造玻璃，此外还用以制造各种無机和有机藥品、肥皂、紙等，用途極广。

电解法可制出苛性鈉与氯。苛性鈉的用途，和純碱同样，范围很广，但多半用于制造人造絲綢和人造纖維，此外則用于制造染料、肥皂、紙、玻璃紙、鋁及各种藥品等。另一方面，氯气可以直接用于或做成漂粉用于漂白、氧化、杀菌；合成鹽酸

用于制造味精和氨基酸醬油等。此外，氯还可制成各种無机及有机氯化物，其数达数百种之多。这些都是紙漿工業、纖維工業、冶金工業、油脂工業、染料工業、塗料工業、橡膠工業等各重要工業部門所不可缺少的原料。

(2) 化学藥品 茲將直接用食鹽做原料所制造的藥品列举如下：氯化鋅用做金屬的焊接剂，昇汞用于医药方面，氯酸鈉及次亞氯酸鈉則用做氧化剂和照象的葯剂。用于研磨剂和耐火材料等的金剛砂的制造，是將氧化硅与碳放入电爐中加入食鹽加热至 1900°C 附近而产制的，食鹽虽不起直接反应，但借食鹽可以使氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鉄(Fe_2O_3)等杂质变成氯化鋁(AlCl_3)和氯化鉄(FeCl_3)而起揮發提纯的作用。至于氯化鋁的用途，已在前項制碱工業氨碱法中說明。

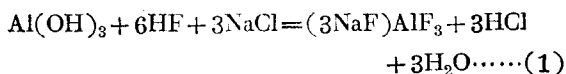
(3) 鹽析 制造肥皂、低亞硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、某些色素如，萘酚黃 S (Naphthol Yellow S)、金黃偶氮染料(Chrysoidine Y)、橙黃 II (Orange II) 等，均以食鹽作鹽析之用。

(4) 冷却 在水中混以食鹽作为冷冻剂以制造冰淇淋，另外也作为制造染料所必需的如硝化苯或甲苯芳香族化合物时的冷却之用。

(5) 制鋼 在鋼料回火中，有时是將鋼料浸漬于熔融在馬弗爐的食鹽中把它加热。又对于加热物的冷却液，即淬火所用的液体，也有时使用食鹽水。鋼面硬化(Casehardening)或称表面淬火，即只使鋼的表層坚硬时，为了仅在鋼面多滲入碳，需要添加滲碳剂加热，这种滲碳剂有时就使用木炭末(70~90%)与食鹽(30~10%)的混合物。

(6) 鑛冶 冶煉銅、銀等鑛石时，于此等金屬的硫化鑛中混入食鹽加以焙燒，称为氯化焙燒。这样可使鑛中的金屬变成可溶性氯化物而易于分离。

电解制鋁时，其必要熔剂的主要成分，冰晶石 (Cryolite, $(3\text{NaF})\text{AlF}_3$) 的制造，需要使用食鹽。茲举一例說明：首先由明矾制造氫氧化鋁，另方面由螢石制造氟酸，將此兩者的反应液中加入相当量的食鹽使它化合以沉淀冰晶石。



(7) 鑒業 陶器及磁器有一种称为鹽 釉 (Salt glazing) 的掛釉法。即陶坯在燒制时，窑中撒布食鹽，当食鹽揮發与陶坯表面接触时因高热而分解，分解的鈉与陶坯的硅酸矾土等發生反应，在其表面即生成一种透明的釉。此外，一般煨燒石灰时，有在石灰石中撒布 0.3~0.5% 食鹽的習慣，据说比不加食鹽煨燒的石灰具有柔軟易碎等特点。又如酸性白土加入食鹽煨燒，可使其活性化而成为活性白土。

(8) 皮革工業 用食鹽保存兽皮。

(9) 鈉沸石回苏 以提除鍋爐用水中的鈣及鎂为目的，常使用鈉沸石，当鈉沸石失掉作用时，可以食鹽液处理使它回苏。

(10) 輕金屬用 氯化鎂电解熔融以制造金屬鎂时須添加食鹽。

第二节 鹽 的 性 質

1. 成 分

食鹽的主要成分是氯化鈉 (NaCl)，其化学純品的分子量为 58.454。普通食鹽多少含有杂质，除水分外，主要有硫酸鎂、氯化鎂、硫酸鈣、氯化鉀等。此等杂质中的氯化鎂帶有苦味与潮解性，故为一般所厭惡。工業用鹽以鎂离子、鈣离子及

硫酸根少者为佳。

鹽中也有特意加入其他物質的，例如食桌鹽最忌吸湿和結塊，因而添加 1 % 左右的碱性碳酸鎂或磷酸鈣。欧美国家为防止缺碘，数十年前即开始流行在食桌鹽中混合 0.02 % 左右的碘化鉀。

2. 結 晶 形

食鹽的結晶一般是骰子狀正六面体，也有时錯綜結合而改变形狀。

接近飽和的鹵水靜置之使它慢慢蒸發而在液面析出鹽的結晶时，因結晶本身的重量略微下沉，然后在周圍上方邊緣析出另外的結晶，此結合体再稍为下沉，則同样地在其上方邊緣生出新的結晶。这样，最后就形成如圖 1 所示的倒金 字 塔 形鱗片狀集合結晶体。在法国称此为“Trémie”。

这种形狀的結晶体是在蒸汽利用式蒸發鍋中常見的現象，这是因为膜狀層遮盖液面阻碍了蒸發，制鹽人員要常設法攪动液面以破坏其鹽膜。

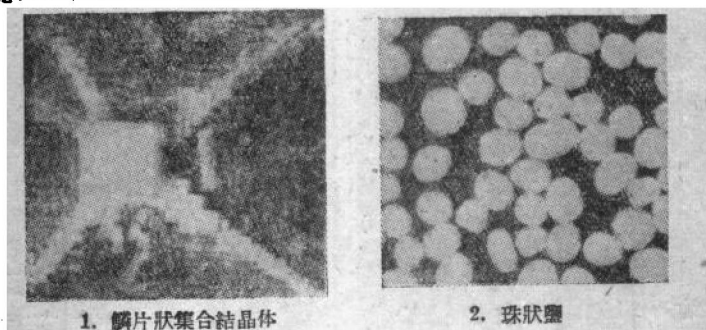


圖 1. 鹽的变态結晶

食鹽有时成为針狀結晶，例如硅酸鈉中混合等量鹽酸

海 鹽 成 分 表 (日本専賣局分析)

表 2

产地及种类	水分	不溶解分	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	KCl	NaCl	計
中国旅大 { 原鹽 洗鹽	7.6000 4.2570	0.4030 0.3510	0.2559 0.4700	0.5781 0.2751	0.8223 0.6888	0.2857 -0.1111	89.3772 93.1870	99.3332 99.3200
中国东北原鹽	8.9720	0.6560	0.6100	0.9072	1.8135	0.2813	85.9437	99.1897
中国長蘆原鹽	6.5120	0.7120	0.8325	0.4046	0.6309	0.2250	90.4783	99.9953
中国青島原鹽	8.2319	0.4914	0.4338	0.8061	0.9340	0.2723	88.4335	99.6030
中国淮北原鹽	7.1050	0.2200	0.4750	0.6888	1.2508	0.1786	89.1703	99.0885
中国台湾上等原鹽	4.0300	0.1440	0.9129	0.1549	1.0584	0.1928	93.5801	100.0731
中国台湾普通原鹽	4.6340	0.1720	0.3466	0.4179	0.4832	0.1424	92.9000	99.1051
日本 { 平鍋式 真空式 电热式 食卓鹽	8.7264 2.4700 7.93 0.1507	0.1043 0.0020 0.05 0.7650	1.3653 0.6601 1.14 0.1155	1.6694 0.3703 1.60 0.0035	1.5122 0.4527 1.52 0.4019	0.5293 0.2000 1.40 0.0562	85.4772 95.0439 86.41 98.3231	99.4441 99.2190 100.05 99.8159
越南鹽	4.3830	0.6085	0.6530	0.3580	0.7421	0.1449	92.8263	99.7158
爪哇鹽	6.4600	0.2060	0.9450	0.3849	1.1705	0.1786	89.3859	99.3309
亞丁鹽	4.1060	0.1020	0.6584	0.5266	0.6773	0.2778	93.4199	99.7680
厄利特里亞鹽	4.6400	0.0890	0.9150	0.4233	0.6231	0.2500	92.8078	99.7482
索馬里蘭鹽	4.5110	0.1400	0.6596	0.6750	0.8243	0.3150	92.3793	99.5142
埃及鹽	4.4950	0.1740	0.9400	0.1950	0.3587	0.1250	93.6980	99.9857
西班牙鹽	2.7200	0.0740	0.1800	0.0059	0.3031	痕跡	96.0590	99.3220

作成膠冻体而加以干燥时, 膠冻体的表面即盖有一層細微的針狀食鹽結晶[参閱 F. S. Kipping: Proceed. Royal. Soc. London. vol. CX II. №A 761(1926); W. S. Hinegardner: J. Amer. Chem. Soc. vol 55 №4(1933)]。將食鹽飽和溶液裝入膠棉薄膜袋中, 袋口用繩綁紮吊在室內, 袋外即出現类似雪花的食物針狀結晶[参閱 H. Trauber, J. S. Kleiner: J. Amer. Chem. Soc. vol.54. №6 (1932)]。

加熱蒸發濃鹵时, 投入小粒食鹽結晶, 並边濃縮边适当地攪拌, 鹽种即生長成为珠狀結晶。由于珠狀鹽結晶相互之間的接触面是点, 所以很少粘結, 其粒小者宜做食桌鹽, 粒大者因溶解速度迟緩且不伤害肉面, 对醃藏开腹的鱈魚等最为适宜。

3. 色

食鹽原是無色透明, 岩鹽往往就是这样的, 但从普通鹵水析出的食鹽却都是白色。这是由于在結晶集合体的間隙中, 含有折射率不同的空气, 以致在結晶羣的界面有光線反射所造成的。恰如透明的玻璃打碎之后看成白色一样。損害食鹽色澤的东西, 是鹵水中溶存的有机質和鐵鹽, 或者从外界混入的煤烟、塵埃、過濾材料的骨炭末及煤渣末等。日晒原鹽因混入池底的粘土, 多呈灰褐色。

岩鹽中含有銅、鐵及其他無機雜質, 故呈灰、淡紅、赤、黃、褐、綠、紫、青等顏色。呈現濃青色者極少, 加熱到 250°C 或粉碎时, 色即消失。对于呈色的原因尚不明了, 有人認為是輻射線的作用。

4. 味

鹽有独特的咸味, 但稀薄溶液則有爽口的甜味的感觉。含

有雜質氯化鎂的鹽，則帶有苦味。人对鹽味的感觉，对每公升含0.02~0.03克分子的溶液，虽稍有感觉但不明显，而对0.04克分子的溶液，則感觉显明。

5. 比 重

一般为2.1~2.3，化学純品是2.161 (25°C)。

6. 硬 度

純粹的岩鹽硬度是2.0~2.5。

7. 熔 点

800~803°C。

8. 沸 点

1439°C。

9. 比 热

0.206(常温)。

10. 溶 解 度

如以L为100克溶液中所含食鹽的克数时，則为：

t°C	-21.2	-14	-6	0	10	20	30	40	50
L	24.42	24.41	25.48	26.28	26.32	26.39	26.51	26.68	26.86

t°C	60	70	80	90	100	107.7	140	160	180
L	27.07	27.30	27.55	27.81	28.15	28.39	29.63	30.36	30.99

可知食鹽的溶解度随温度的上升而增加，但其比率較其他鹽类極小，因而欲利用温度溶解度的关系来制鹽是很困难的。但是在制鹽工厂輸送飽和鹵水的管道中往往結鹽，这是

由于温度下降所致，須要加以注意。

食鹽在酒精(x =重量%)中的溶解度(L)如下表，在濃度高的酒精中几乎不溶解。

X	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
L(15°C)	26.3	22.2	18.4	14.9	11.7	8.9	5.6	—	1.2	—
L(30°C)	26.5	22.6	19.0	15.7	12.4	9.3	6.4	3.7	1.6	0.4

11. 潮解性

从界面化学的角度来看，像食鹽这种具有水溶性且不成水合鹽的結晶，在表面上常被饱和溶液的薄層所包围。这样，潮解現象只有在食鹽饱和溶液的蒸汽压(p')低于大气的蒸汽压(p)时才發生，設在当时温度下的水的最大蒸汽压为 P ，則 $p'/P \times 100$ 为食鹽的相对湿度， $p/P \times 100$ 为大气的相对湿度，那末，在 $p'/P: p/P = p'/p < 1$ 时，潮解現象才会發生。关于食鹽饱和溶液的蒸汽压，根据福永等人^①的研究， $p/P \times 100$ 在常温下約为 75，因此应以相对湿度約 75% 为界限，超此限度則吸湿潮解；低于此湿度則呈干燥状态(参照圖 10)。氯化鎂的相对湿度一般較低，在常温下約为 33%，因而含氯化鎂的食鹽其潮解性强。

第二章 制鹽原料

第一节 制鹽原料概論

1. 制鹽原料分类

食鹽分布極广，严格地說来，动植物的体内，以至某些礦

① 福永范一、土屋政平、岩崎清水：專賣局研究報告第26号(1929)。

石、空气、雨水、江河、湖沼等，几乎到处都有鹽。但含量微少，不能做为制鹽原料。茲將能做制鹽原料的，分类如下：

产出状态		原料名称	
固态	岩	鹽	岩鹽
	鹽	土	土鹽
	海	水	海鹽
溶液	天然咸水	成泉(鹽泉)	泉鹽
		成井(鹽井)	井鹽
		成湖(鹽湖)	湖鹽 ^①
		鹽池(解池鹽諾爾 ^②)	池鹽 ^①

在这些原料中，日本只有海水一种，其他原料是完全不存在的，因而本章以叙述海水为主，对其他原料因为也有做常識性了解的必要，故做極簡單的說明。

2. 岩 鹽

岩鹽的起源有种种学說，現今認為原来是海水一說最为可靠。就是說太古的海因地壳变迁与海洋隔离而成湖，湖水經長年的自然蒸發，就由其中溶解度較小的物質开始，按次析出而結成固結層，此沉积層后来受地壳变动，埋沒于地中以至形成今日的状态。这就是岩鹽生成的学說。

世界五大洲都有岩鹽的产地，苏联、英、美、德、法、意等国都有丰富的岩鹽鑛層，日本則沒有。

从岩鹽中制鹽，其方法与采煤一样，由地下挖掘，运到坑外粉碎、过篩而成制品。矿質不純或者沒有挖掘的經濟价值的，則注水于矿中把它溶解成人工鹵水，然后汲到地上煎制成鹽，或將鹵水直接供作化学工業原料。另外一种方法是岩鹽

① 有些湖鹽池鹽都半是固态半是溶液。——譯者註

② 鹽諾爾即內蒙古自治区地区产鹽的湖沼，諾爾即蒙語湖的意思。——譯者註

的熔融精制法，这是用 1000°C 左右的高温熔融岩鹽，其不熔雜質則加以沉降提除，然后加以攪拌使之冷却而恢复固形鹽的状态。此法为英国人哈芮·梯(Harry Tee)^① 所創，故称梯氏法(Tee Process)。

3. 鹽 土

鹽土是地下鹽水由毛細管上升到地面，水分蒸發后，鹽分在表土的粒子之間結晶析出而变成的，与旧式鹽田用撒砂办法以附着鹽分的原理相同。

在中国^② 內蒙古自治区鹽土很多，特别是山西省的晋北地区、河南省开封地区最为有名，东北地区也有这种鹽土^③。鹽土是刮取結在地面上的白土，堆成圓錐形小堆，放置数日后移至浸出槽，用水浸出過濾，再將所得的濃厚鹵水或用鍋煎，或送至結晶池日晒而成鹽，称为土鹽。这种制鹽法，很像日本在1925年以前福岡县小波瀨村鹽田所实行的“儲藏成砂”的方法。根据弗由勒(Furer)^④ 的介紹：埃及苏丹的奴比亞地区及白尼罗河沿岸地区也生产鹽土，並用水浸淋制取土鹽。

4. 天然鹵水

天然鹵水的生成原因和前述的岩鹽有密切的关系，即被隔絕的海在形成岩鹽以前变成了鹽湖或鹽池，埋沒在地下 的即形成为鹽泉或鹽井。还有已經成为岩鹽但被地下水溶解后湧出而成的鹽泉或鹽井，或形成为鹽湖或鹽池。总之，它們的形成原因可以解釋为岩鹽的前身或是岩鹽的后身。因此，天然

① H. Tee: 英国專利8117号(1903)。

② James Thorp: Geography of the Soil of China(1936)。

③ 川上行藏、川瀨金次郎、何芳陵：伪大陆科学院研究报告2卷9号(1938)。

④ Furer: Salzbergbau u. Salinenkunde. p. 303。

鹵水的产区分佈大体与岩鹽相同，著名的鹽湖有亞洲的死海、美洲的大鹽湖等。大量供給日本工業用鹽的西班牙特里維亞哈湖(Torre Vieja)，也是鹽湖。在中國內蒙古自治區有“青鹽諾爾”^①及其他鹽湖，四川省有著名的井鹽。

日本也有湧出稀薄鹵水的鹽泉，如長野縣鹿鹽鑛泉、福島縣鹽澤鑛泉等，但兩地交通都不方便，不過在往昔有過熬鹽的記載^②而已。近來兵庫縣有馬新溫泉，含鹽量較海水多，還含有多量的鉀、鎂、鈉等，現正計劃用為制鹽原料。

第二节 海 水

海水是日本唯一的制鹽原料。海水也是天然鹵水的一種，但是非常稀薄，非蒸發大量水分不能成鹽，其優點是取之不尽，可以無代價地利用，在副產方面可提取其他有用的成分。以下就海水的化學成分及制鹽上必須了解的若干物理性質加以敘述。

1. 成 分

關於海水成分，狄特瑪爾(Dittmar)^③曾根據各大洋77種海水的分析結果加以計算，做成如下表所示的標準成分。

海水成分雖因地點不同，受流入的河水、降水、蒸發、海流、潮流、渦流、對流等影響而有變化，但主要的是鹽分的濃淡不同，各成分之間的比率，特別是氯，除極接近陸地之處外，世界各地海水都沒有顯著的差別。因此，知道了1公斤

① “青鹽諾爾”即大青鹽湖，系指我國產大青鹽的雅布賴鹽湖而言。——譯者註。

② 制鹽地整理事務報告。

③ Dittmar: Challenger Rept. Physics & Chem. vol. I. (1884)。

表 3

各大洋海水平均成分表

成 分	海水 1000 克中 (克)	对总鹽类之比(%)
NaCl	27.213	77.758
MgCl ₂	3.807	10.878
MgSO ₄	1.658	4.737
CaSO ₄	1.260	3.660
K ₂ SO ₄	0.863	2.465
CaCO ₃	0.123	0.345
MgBr ₂	0.076	0.217
合 計 S	35.000	100.000

海水中的含氯量(即氯度, Cl), 即可推算出全鹽类总和即所謂鹽度(S), 普通使用克努德森(Knudsen)公式: $S=0.030+1.805\text{ Cl}$ 。各主要元素与氯之比, 根据很多海水的分析結果, 可以推測出大致都接近下列数值。

$\text{Na/Cl}=0.5509$ $\text{SO}_4/\text{Cl}=0.1396$ $\text{Mg/Cl}=0.0669$

$\text{Ca/Cl}=0.0217$ $\text{K/Cl}=0.0200$ $\text{Br/Cl}=0.00341$

制鹽工作人員必須注意尽可能使用高濃度海水作制鹽原料, 因为这对于产鹽量有重大关系。濃度高的海水, 亦即比重大的海水, 一般是在底層, 因而須設法將此底層海水引入鹽田。在必須納入雨后的海水以及河水入海地区的海水时, 尤应特別注意。

茲將日本及中、朝各国与制鹽有关的若干地方海水的分析实例列如表 4。

除表 4 所列主要成分外, 海水中还含有多数其他物質, 現在已發現的元素就达 36 种以上, 表 5 及表 6 是瓦登堡(H. Wattenberg)^①所發表的数据, 由此可知海水中主要陽离子与

① H. Wattenberg: Z. anorg. u. allg. Chemie. 236 (1938), 1251 (1943)。