

中學 科学技术丛书

海水的综合利用

瞿 之 編 著

江苏人民出版社

中国科学技术丛书

海水的综合利用

霍 达 著

江苏全省科技图书出版规划00—号

江苏人民出版社出版

南京湖南路十二号

新华书店江苏分店发行 宁印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印数 1/2 字数 12,000

一九五八年九月第一版

一九五八年九月南京第一次印刷

印数 1—5,100

统一书号: 13 100·84

定 价: (7)七 分

目 录

- 一、海水里含有哪些有用的成份 (1)
- 二、从海水中提取有用成份的五个方法 (3)
- 三、海水工业在发展化学工业中的地位 (11)

一、海水里含有哪些有用的成份

海水里含有氯化鈉(食盐)、氯化鎂、硫酸鉀、碳酸鈣、溴化鈉等等,人們把它們統称为盐类。

海水里各种盐类含量的比例,在各海洋中大致相同。但是海水里盐类的总含量則各处有些差别,这种差别在海洋深处比較小,靠近陆地的部分比較大,因为靠近陆地的海洋常有大量淡水流入,影响了它的濃度。

一般海水里各种盐类含量大致如下表:

成 分	氯化鈉	氯化鎂	硫酸鎂	硫酸鈣	氯化鉀	碳酸鈣	溴化鈉	合計
海水一百公斤中含有的公斤数	2.7213	0.3807	0.1658	0.126	0.0863	0.0123	0.0076	3.5
各种盐类的百分比	77.758	10.878	4.737	3.6	2.465	0.345	0.217	100

海水里含有的东西,除了上表所列的盐类以外,已經发现的还有 36 种之多,如氟、矽、鋰、碘、銀、金、硼等都有一定的含量。

我国海岸綫很长,沿海地区有許多盐場。在用海水晒盐时,卤水經過日光照射,大量的水份蒸发了,濃度提高了。当卤水濃度在波美表 25 度时,食盐就开始結晶析出。在第一次析出食盐后的卤水里,氯化鈉的成分虽然減少了,但是这种卤水不可丢掉,还可用来摻入經過日光照射而濃度較高的海水里,这样能够加快食盐的結晶,因为氯化鈉是卤水在波美表 25 度时开始結晶的,摻入第一次提取过食盐的卤水,就大大地提高了下一次卤水的濃度。卤水經過多次循环使用以后,其中含有

的食盐减少了,但其中含有的其他东西,绝大部分还留存着。卤水的浓度逐渐升高,当浓度超过波美表28.5度时,再结晶析出的食盐量愈来愈减少,析出来的杂质愈来愈多。所以,盐场上波美表30度以上的苦卤是当作废物的。

但是苦卤里含有许多可以利用的东西。有人对淮北盐场的苦卤作过分析,成分如下表:

成 分 \ 浓 度	波 美 30 度 时	波 美 34 度 时
氯化钠	12%左右	10%左右
氯化镁	12—16%左右	16%左右
硫酸镁	7%以下	7%以下
硫酸钙	微量	微量
氯化钾	2%左右	2%以上
溴化钠	0.13%左右	0.15%左右

从上表中可以看出,苦卤中食盐的含量只在10%左右,其他各种盐类中氯化镁含量最高,硫酸镁次之,氯化钾第三,溴化钠最少。

这些盐类在化学工业上都有很高的应用价值,例如氯化镁可以用来提取金属镁,硫酸镁在医药上和化学肥料上都需用,氯化钾可用来制取氯酸钾和钾肥,溴化钠可用来制取溴素。溴素的用途很大,它是某些农药、医药以及若干重要有机合成不可缺少的原料,例如著名的杀虫剂溴化甲烷,就需要溴素来制造;即将发展的尼隆11,也需要用溴素来做中间体。

总之,海水里含有许多种化学工业原料,盐场晒盐仅仅利用了海水里所含的食盐,晒盐后的苦卤里还含有许多有用的东西,所以我们重视海水的综合利用。

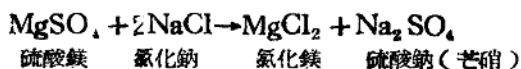
二、从海水中提取有用成份的五个方法

一、以制盐为主的利用海水方法

食盐(氯化钠),是我们生活中不可缺少的东西。很久以前,我们的祖先就知道利用海水晒盐,直到现在为止,海水晒盐仍然是一个最主要的制盐方法。把海水蒸发到波美表 25 度到 28.5 度之间,氯化钠就从卤水中结晶析出,其他盐类仍溶解在卤水中,不会同时分离出来。但是,氯化钠从卤水中分离出来时,不可避免地要带出一些杂质。所以,从晒盐池中刚抓出的盐,纯氯化钠只含 85% 左右。如果把超过波美表 28.5 度的苦卤继续使用,盐的质量就会显著降低,因为硫酸镁在波美表 22 度时就大量析出。这种盐不但不可供作食用,而且在工业上也是不适用的。

利用海水制盐的盐场,有时也重视了其他副产品的提取,例如淮北盐场从 1950 年就开始在冬季生产芒硝,这样的结果,既提高了盐的质量,又降低了制盐的成本。

芒硝就是硫酸钠。现在先谈谈芒硝是怎样制取得来的。盐场为了准备第二年春季扫盐,在冬季需要制卤,并且在秋季停止晒盐时保留了一批老卤过冬。卤里有硫酸镁和氯化钠,这两种物质在温度降低到摄氏零下 4 度到 10 度时,就会发生下列的变化:



芒硝是針狀或片狀的結晶体，每一个分子含有十個分子的結晶水。芒硝通常是在夜里产生的，一遇到日光照射，它立即消失不見，这是因为日光照射以后，温度升高了，芒硝和氯化鎂又变成硫酸鎂和氯化鈉，所以必須在早晨日出以前就要把芒硝取出来。

为了制得多量芒硝，先要在老卤中加入沒有出过盐的新卤，然后一起經過冰冻。用一份老卤和一份新卤配成波美表20度的濃度是比較适宜的。

用取出了芒硝以后的卤来晒盐，盐的質量为什么会提高呢？因为硫酸鎂是紧随着食盐結晶之后就析出来的，当硫酸鎂和氯化鈉变成芒硝以后，硫酸鎂的含量就減少了，而氯化鎂的含量却是增加了。氯化鎂在水中的溶解度是很大的，它不容易从卤中分离出来；即使有氯化鎂析出，食盐經過堆存以后，氯化鎂又吸收水份溶解后流失了，所以用扫过芒硝以后的卤来晒盐，盐的質量就显著提高。并且扫取芒硝，就增加了盐場的收入，从而制盐成本也就能降低。

在晒盐的盐場上，有时将苦卤煎成卤膏。这种卤膏是硫酸鎂、氯化鈉、氯化鎂、溴化鈉等混和物。因为氯化鎂有防冻和耐火的特性，人們在冬季进行土木工程时，常在水泥或三合土中加入少量卤膏，这样可以防止或減少混凝土被結冰冻坏。用卤膏、水泥和其他填料制成的水泥地板，可以防止火花；但是这种水泥地板的表面需用蜡或松节油擦亮，以免遭受水的侵蝕而破坏。

在晒盐的盐場上，还可以利用較低的气温制取硫酸鎂，因为硫酸鎂在摄氏15度以下就会从卤中慢慢地分离出来。将这

种粗硫酸镁精制以后,可供医药上作泻盐用。

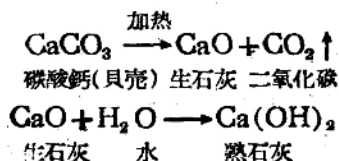
最近很多地区将苦卤直接蒸干,制成钾镁混合肥料。这是一个可以提倡的方法,因为苦卤中含有硫酸镁、氯化钾、氯化镁,均可作为肥料。但含氯化钠成份太高,制成这种肥料时应设法将食盐去掉,付作用就会很小。去掉食盐的方法是将苦卤直接蒸浓,当浓度达到波美表40度左右,食盐与硫酸镁开始析出。应该保持摄氏90度以上温度,将析出的盐份去掉,这样损失一部份硫酸镁,但是去掉食盐是对肥料有好处的。剩下的母液加入少量石灰,使氯化镁变成氢氧化镁,石灰的用量主要看氯化镁的含量,一般以占苦卤12%为宜。这种钾镁混合肥料对酸性土壤是有好处的,对咸性土壤是不适宜的。

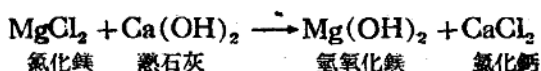
二、以制取金属镁为主的利用海水方法

金属镁是航空工业和军事工业上很需要的原料。在18年前,人们开始利用海水来提取金属镁。每吨海水中大约可以提取0.9公斤的金属镁,

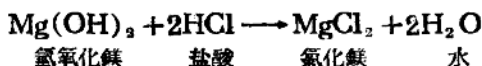
用海水提取金属镁的过程和原理如下:

先将海水引入过滤器,滤去悬浮物和不溶物,经过氯气的处理后得到溴素,再送入一个用水泥制成的池中,与熟石灰混和。这种石灰是由海边的牡蛎壳(即贝壳)烧成的,因为贝壳里含有大量碳酸钙,煅烧后即成石灰。当熟石灰和海水中氯化镁起化学作用时,即生成氢氧化镁和氯化钙,其化学反应如下:





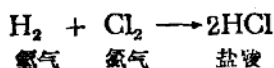
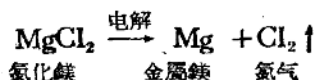
氫氧化鎂和氯化鈣再經過真空過濾器過濾后，在耐酸的設備中用鹽酸處理，就生成氯化鎂溶液。將氯化鎂溶液蒸到氯化鎂還不能結晶的濃度時，氯化鈉、硫酸鎂和其他成份都可以析出。再過濾一次，將含有氯化鎂的溶液再濃縮，當氯化鎂的含量達到50%以上時，氯化鎂即結晶析出。這個過程的主要化學變化如下式：



結晶出來的氯化鎂含有大量結晶水，每一分子氯化鎂含有六個分子的結晶水。再經過初步脫水，使它的結晶水減少到原含量的三分之一。再在含有大量鹽酸氣或氯化銨的氣體中加熱后，即成無水氯化鎂。因為氯化鎂直接在空氣中脫水，會有一小部分氯化鎂被分解成氯化氫和氧化鎂，混有氧化鎂的氯化鎂是不利於下一個電解過程的，氧化鎂超過0.3%—0.5%時，就會在陰極上結成薄膜，降低電解的效率，因此，應嚴格防止氧化鎂的生成。

氯化鎂的電解是在襯陶瓷的長方形的鋼制電解槽中進行的。電解槽中有六條銅陰極，三條石墨陽極棒。在電解槽中還需放入少量氯化鈉，以幫助降低氯化鎂的熔點，並增加導電能力。電解槽是用煤氣來燃燒加熱的，溫度保持在攝氏670到730度之間。一公斤金屬鎂約需18度電。在制得金屬鎂的同時，還可得到氯氣；氯氣通入制鹽酸的設備中制成鹽酸；制成的鹽酸再用來處理氫氧化鎂，單單依靠電解氯化鎂產生的氯氣是不夠的，還需附設一個電解食鹽工廠，以補充氯氣的不足。所以說，這個工廠只要有充足的電力和燃料，利用海水和海邊

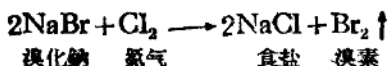
的貝壳就可以生产金属镁,上述过程的主要化学变化如下:



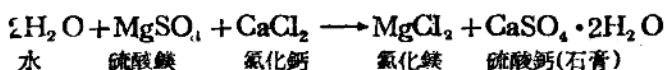
三、全面利用海水的工业生产方法

全面利用海水是指海水经过制盐后,将所有苦卤中的盐类全部加以利用。目前有三种工业生产方法。

(一)先分离硫酸镁再分离其他成分的工业生产方法: 这个方法是把苦卤用人工方法冷却,先分离出硫酸镁,因为硫酸镁从摄氏 15 度即开始结晶析出,到摄氏零下七度时几乎大部分析出。这种硫酸镁含有大量结晶水,分子式为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。用离心机将硫酸镁和苦卤分开,母液送入真空蒸发器,蒸到波美表 34 度时,食盐即可析出,在蒸发器的滤盐器中取得食盐;再继续蒸浓到波美表 35 度时,经过冷却,分离出光卤石。光卤石是氯化镁和氯化钾结合在一起的复盐,分子式为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,可以用来制造钾肥和制取氯化镁。将分离出的光卤石的母液送入一个能耐溴腐蚀的反应器中,通入氯气和 2 公斤/公分² 压力的蒸气,则溴化钠中的溴被氯代替而制得液态的溴素。反应式如下:



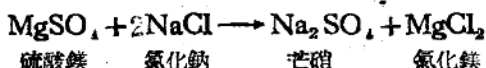
为了保证氯气的供应,在苦卤厂的附近需设立一个电解食盐工厂。把提镁以后的母液,再加入氯化钙除去硫酸镁,因为不能让氯化镁中存留着硫酸镁,否则会严重地使电解效率降低。反应式如下:



濾去硫酸鈣，再蒸濃母液即可得氯化鎂的結晶；再經過兩次脫水后，就可用來制金屬鎂。

用波美表30度的苦鹵100噸，可制得粗硫酸鎂(含純硫酸鎂90—92%)4.5噸，食鹽2噸，光鹵石約8噸，溴素150公斤，純氯化鎂15噸左右。這些數字僅是一個例子，有時因苦鹵的成分變化而各種產物量也發生很大變化。

(二)先制芒硝再分離其他成分的工業生產方法：第一個步驟是將苦鹵和蒸濃而尚未產過鹽的海水，按照一定比例混和起來，然後用人工冷凍法，把溫度降低到攝氏零下10度左右，這時即可取得芒硝。根據經驗，以波美表30度的苦鹵一份和含氯化鈉20%的新鹵水混和最為適宜。這個變化如下式：



用离心机分離出芒硝的母液，仍採用上述的方法提取食鹽、光鹵石、溴素、氯化鎂。

(三)以制氯化鉀、溴素等為主的生產方法：這個方法既不分離硫酸鎂，也不制取芒硝，而是用蒸發濃縮的方法去掉硫酸鎂和氯化鈉，再結晶光鹵石，再提取鹵素，最後將母液中水份蒸發掉變成鹵膏。這個方法大體上可分為下列幾個過程：

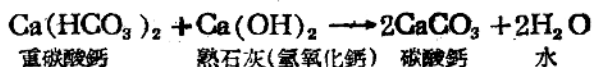
第一步是兌鹵。將新從鹽場上取出的波美表30度左右的苦鹵和濃度在波美表35度左右的老苦鹵混合，靜置3小時以上，便會析出一部分氯化鈉。因為在濃度較高的鹵中，食鹽含量較少，而氯化鎂含量較多，把它加入新的苦鹵中，會使氯的成分增高，能夠迫使部分氯化鈉析出。析出的氯化鈉，約占混合鹵的2—3%。

第二步是蒸发濃縮。在蒸发过程中,不断有盐类析出,應該經常取出析出的盐类。析出盐类的母液蒸发到濃度达波美表 35 度时即停止。析出的盐类是硫酸鎂和氯化鈉的混和物,要把这两种成分分开,成本較高,一般都是留到冬季,混入新卤,借冬季低温冷冻制成芒硝。

第三步是結晶光卤石。蒸发后的濃卤保持在摄氏90度以上时,会繼續析出一部分混合盐类。盐类沉淀后,将清液傾入另一个容器中,冷却到摄氏30至35度,光卤石即結晶析出。析出光卤石結晶后的母液,可以用来直接提取溴素,或再加新苦卤循环使用一次,然后提取溴素。

第四步是分解光卤石,提取粗氯化鉀。用相当于光卤石40%的水溶解光卤石,經過剧烈攪拌后,光卤石中的氯化鎂因为容易溶解于水中,就和氯化鉀分开。粗氯化鉀沉淀在下面,用过滤法将氯化鉀滤出。这种粗氯化鉀,就可以用作肥料,或者再用結晶法把它制成純氯化鉀。

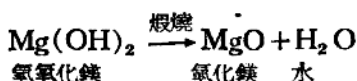
(四)以制氧化鎂为主的海水工业生产方法:将海水引入,用澄清的石灰水和海水混合,这样能使海水中的重碳酸盐去掉。石灰水的用量,以足够去除重碳酸盐为标准。海水中的重碳酸盐和石灰水中的氢氧化鈣发生作用后,能迅速地产生白色的碳酸鈣沉淀,用过滤法滤去沉淀物和海水中悬浮物和不溶物,这样可防止重碳酸盐和石灰乳生成的碳酸鈣混入氢氧化鎂中,因为碳酸鈣的存在,会影响氧化鎂的质量。其反应式如下:



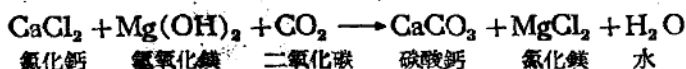
純洁的海水再和处理过的石灰乳混合,就可产生氢氧化鎂。未处理过的石灰乳是不可用的,因为石灰中常混有尚未

变化的石块或砂粒等杂质，它们混在里面，会影响氧化镁的质量。处理的方法并不复杂，只要用粗糙的杂质不能通过的筛孔过滤一次即可。

在沉淀槽中经过一定时间的沉淀，倾去上面澄清的液体；将稠厚的氢氧化镁泥浆，用分离机分出氢氧化镁。再用淡水洗涤氢氧化镁，这种洗涤是在过滤快结束时进行的。最后将氢氧化镁经过煅烧即成工业用的氧化镁。其反应式如下：

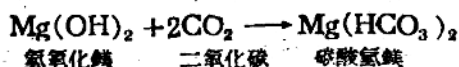


(五)以制取碱性碳酸镁为主的海水利用方法：引入海水，滤去悬浮物及不溶物，用纯洁的石灰乳加到处理过的海水中，即可得到氢氧化镁的白色沉淀。再送入沉淀器中，让氢氧化镁自行沉淀。沉淀到每一升中含氢氧化镁58克即停止。倾去清液，用清水反复洗涤这种沉淀物，洗去其他盐类和氯化钙，否则会影响碱性碳酸镁的质量。如果沉淀物中还残存着氯化钙，那末在碳酸化时就会发生下列不良的化学变化：

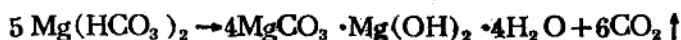


由此可见，在有氯化钙时不但浪费了二氧化碳气，而且使氢氧化镁生成氯化镁。因此必须反复洗涤沉淀物。

将洗涤好的氢氧化镁泥状物（这种泥状物每立升含有56克氢氧化镁），送到一个15米高的碳化塔中，通入二氧化碳气进行碳酸化，塔的压力保持在6公斤/平方公分以下，二氧化碳气是由石灰石或贝壳在焙烧石灰时发生的。它的化学变化如下式：



将含有碳酸氢镁的泥状物加热煮沸，就放出一部分二氧化碳气而生成碱性碳酸镁。碱性碳酸镁又称盐基性碳酸镁，它有两种不同的分子式：一种是 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，另一种是 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。因此它在煮沸时可能同时发生下列两种变化：

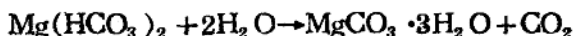


碳酸氢镁

碱性碳酸镁

二氧化碳

碱性碳酸镁经过洗涤过滤，干燥后，就得到洁白疏松的粉状物。每吨干燥的碱性碳酸镁需耗用海水40立方公尺。在另一种情况下，为了要得到碳酸镁（ $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），就把碳酸氢镁的溶液送到一个搅拌速度很快的反应器中，用蒸气预热，使温度升到摄氏45到50度，送入空气（每1立方公尺的溶液送入2立方公尺的空气），就发生下列变化：



碳酸氢镁

水

碳酸镁

二氧化碳

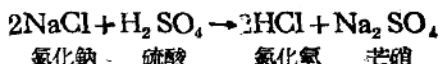
用离心机分出水份，干燥后即得碳酸镁。

三、海水工业在发展化学工业中的地位

我国正在大力发展化学工业，海水工业在化学工业中到底能发挥什么作用呢？我们讲一讲从海水中提取的每一个产品在工业上的主要用途，就可看出海水工业能发挥的作用了。

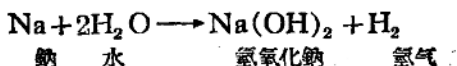
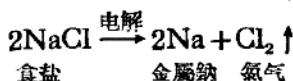
一、氯化鈉的用途

氯化鈉除了供食用以外，它在工業上有着廣泛用途。最古老的一種製造鹽酸的方法，就是用硫酸來分解氯化鈉，從而得到鹽酸和芒硝。其反應式如下：



隨着工業的發展，出現了電解食鹽的新方法，製造鹽酸的成成本大大降低，而芒硝又可從天然礦藏中和海水中獲得，這個古老的方法就逐漸被淘汰了。到目前為止，只剩下個別的工廠還用這種方法製造鹽酸。

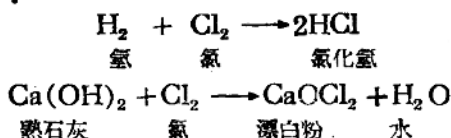
電解食鹽有兩種主要方法：第一種方法是以制金屬鈉為目的，把食鹽放在不加水的電解槽中，用高溫將食鹽溶解，通過直流電，在陰極得到金屬鈉，在陽極得到氯氣。第二種方法是以制氫氧化鈉（即燒鹼）為目的，把食鹽溶在水中，通過直流電就可得到氫氧化鈉、氫氣和氯氣。它們的化學變化如下式：



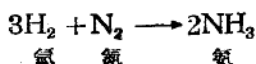
以電解食鹽為中心的工廠，常常是一個比較複雜的化學聯合企業。因為氯氣不設法全部用掉，將產生一系列困難，把氯氣運輸到另一地方去利用，將會遇到鋼瓶不足和增加運輸過程中成本的双重不利因素，因此，建立電解食鹽工廠時，必須先替氯氣找個良好出路。通常是和下列幾種工廠相結合建立的：

第一種情況是在食鹽電解工廠中附設鹽酸、液體氯和漂

白粉三个車間。因为氯气和氫气可以化合成为氯化氫，溶于水中就得到盐酸。有时因盐酸的需要量不太大，就得把一部分氯气經過冷却，在干燥塔中噴濃硫酸吸去水份，用水冷式压缩机压成液体，灌在鋼瓶中，作为商品出售。有时因为不需要許多盐酸和液体氯，就用石灰和氯气在反应塔中制成漂白粉。反应式如下：



如果在电解食盐的附属工厂只生产液态氯和漂白粉，那末氫气就有多余。通常是把氫气用做合成氨或油脂氢化的原料，因为氫气和氮气在高温高压下可以合成液体氨，反应式如下：



第二种情况是电解食盐工厂和六六六、滴滴涕、聚氯乙烯、紙浆工厂或其他需要氯气等有机合成工厂相結合。

第三种情况是电解食盐工厂和制溴素工厂相結合。因为从海水中提取溴时需要和溴素相等量的氯气。

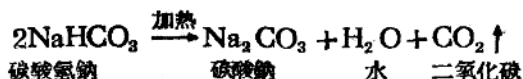
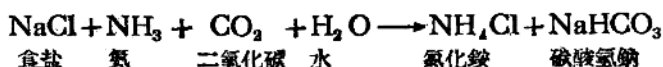
总之，电解食盐工业是一种很重要的工业：每1.6吨食盐可制取固体燒碱1吨，氯气875公斤，氫气250立方公尺。燒碱是紡織、肥皂等工业不可缺少的原料。制1吨六六六原粉至少需氯气700余公斤。制1吨滴滴涕需氯气500余公斤。聚氯乙烯更是以氯化氫和电石为主要原料的工业。聚氯乙烯不但能制成塑料，更重要的它能制水管代替金属；在丙酮或四氢呋喃中抽成絲做人造棉花，是成本最低的一种合成纖維。

食盐在工业上第三种主要用途是制氯化铵肥料和純碱。

这个方法是索尔末氏創立的，經過我国化学家侯德榜氏三十年来的不断改进，而得出世界著名的侯氏制碱法。这个方法有两大特点：(1)原盐的利用率达到98%以上，同时可以直接制成做肥料用的氯化铵(NH_4Cl)；(2)可与合成氨工业相联系，互为利用，連續制造碳酸鈉(即純碱)和氯化铵。

侯氏制碱法的主要过程和化学变化如下：

先将食盐干燥磨細后溶于水中，再通入氨气，使成氨的飽和溶液；再将氨的飽和溶液用泵打入碳化塔的上部，自上而下。同时用压缩机将二氧化碳气由塔底通入，經過多次接触，即产生碳酸氢鈉和氯化铵。这个变化是在摄氏30—35度之間进行的。碳酸氢鈉在这种条件下，溶解度很小，可以用真空过滤器分出。滤出的碳酸氢鈉送入旋轉干燥器中，即制成碳酸鈉；同时放出二氧化碳气，可繼續使用。滤液再溶入干燥食盐，并通入氨气。氯化铵因濃度增高也开始析出，用离心机分出氯化铵，經過洗滌和干燥后即制成肥料。沒有变化的氯化鈉仍在母液中，可繼續循环使用。主要化学变化如下：



用侯氏制碱法，每吨食盐可制成氯化铵肥料0.9吨和純碱近0.9吨。

二、硫酸鎂的用途

硫酸鎂是含有七个分子結晶水的晶体，它的化学成份是 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。又名泻利盐。医药上用作泻剂，工业上用做抗火剂。过去由于用途不广，很少注意从海水中提取硫酸鎂。自