

运城盐湖制盐工艺过程及其制盐史的研究

高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文对几千年来运城盐湖制盐过程及其历史进行研究, 同时对在长期制盐过程中引起的卤水化学组成的变化, 采用盐水体系相图表示的方式进行表述。这对我们今天研究和开发利用盐湖资源具有较大意义。

关键词 运城盐湖 制盐历史 相图

运城盐湖在古书上称河东盐池, 又名解池。位于山西省晋南地区, 中条山北麓, 同蒲铁路南段安邑、运城和解于车站以南几公里处。东西长 20~30 公里, 南北宽数公里, 面积一百余平方公里, 海拔 320 米^[1]。

运城盐湖以制盐历史久而闻名中外, 据记载汉朝已开始用垦畦浇晒的方法制盐, 历经魏、晋、南北朝。从目前运城文化馆内保存的唐代碑文可见, 当时的日晒制盐工艺已经相当完善。宋朝的沈括在《梦溪笔谈》中就有三则关于运城盐湖的记载: 一则是关于盐池的成盐问题; 二则是医用盐类矿物; 第三则叙述盐类开采问题^[2]。宋应星《天工开物》中也有关于运城解池盐类开采工艺的记载^[3]。明李时珍在《本草纲目》中记述了许多运城湖区产医药用盐类矿物^[4]。清人曾把当时湖区晒盐实况进行素描, 刻有碑石。可见运城盐湖汲取卤水日晒制盐是我国开发利用最早的盐湖, 可能也是世界上开发利用较早的盐湖之一。

有关运城盐湖在长期开采食盐, 以及解放后大量利用芒硝过程中引起的水盐溶液化学变异的研究, 对我国正在进行的其它盐湖资源的开发利用具有一定的指导意义。

一、制盐用原料卤水的组成

运城盐湖在过去一段漫长的岁月里一直取用湖表卤水(又名滩水)晒制食盐。1757 年由于特大洪水淹没了盐池, 开始挖掘滩沱取用浅层地下卤水, 大约 1 百年以后, 清光绪 6—7 年间开始凿井汲取廿米以下的地下卤水, 后因地下卤水枯竭, 采用注水溶解地下盐层汲取盐水日晒制盐, 一直沿用至今。可见运城盐湖区制盐用原料卤水有湖表滩水和地下卤水两种。

1. 湖表滩水

滩水也就是湖表卤水, 从表 1 中所示结果可见, 运城盐湖滩水是典型的硫酸钠亚型卤水。滩水面积和深度随年度和季节性气候变化而不同。1958 年 8—9 月份平均水深 0.5 米, 浓度 8°Be , 面积约 70 平方公里。1959 年因降雨量减少, 7 月份滩水面积约 30 平方公里。10

年前由于生产和生活用水量增加,地下水位下降,致使滩水干涸。

从不同季节滩水的化学组成(表 1)可见,硫酸钠含量一般较氯化钠含量为高,柯尔纳可夫特征系数 $K_1' = Na_2SO_4/MgSO_4 = 2 \sim 4$ 。湖区不同部位的滩水呈现简单的稀释和浓缩变化,无论是在被雨稀释之后,还是在日晒蒸发的浓缩过程中,滩水组成的相图($Na^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--} - H_2O$ 体系)指数数值变化甚小; $I_{Mg^{++}} = 20 - 22, I_{SO_4^{--}} = 80 - 82$,组成点落在 $Na^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--} - H_2O$ 体系平衡溶解度 25℃相图的芒硝区的(详见图 1)

表 1 运城盐湖滩水化学组成

序号	取样时间			波美度/温度 $Be^{\circ}/^{\circ}C$	化 学 组 成 (%)					相图指数		特征系数 $Na_2SO_4/MgSO_4$	备注
	年	月	日		$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$NaCl$	$MgCl_2$	$I_{Mg^{++}}$	$I_{SO_4^{--}}$		
1	1955	2	23	9.8/9.0	0.21	2.05	3.62	1.70		29.9	74.5	1.77	
2	1955	4	4	12.0/23.0	0.68	2.28	7.78	1.87		21.1	84.1	3.41	
3	1955	4	30	15.0/22.0	0.54	2.31	10.28	1.98		16.5	83.9	4.83	
4	1955	5	31	24.5/29.0	0.54	3.46	12.70	2.92		20.1	82.4	3.67	
5	1955	6	23	20.0/23.0	0.67	3.73	12.70	3.49		20.7	80.0	3.41	
6	1955	7	4	15.0/31.0	0.37	3.51	9.24	2.82		24.6	79.7	2.63	
7	1955	8	1	20.0/33.0	0.67	3.73	12.16	3.49		21.3	79.7	3.26	
8	1955	9	3	16.0/19.0	0.23	2.47	10.81	1.80		18.4	86.3	4.38	
9	1955	11	9	14.5/16.0	0.27	2.82	6.83	1.81		26.5	82.2	2.42	
10	1955	12	1	10.0/8.0	0.54	1.64	5.66	1.65		20.1	79.0	3.45	
11	1956	1	5	10	0.37	2.28	4.81	1.71		28.1	78.0	2.11	
12	1956	3	1	8.5/6.0	0.34	1.98	3.16	1.77		30.6	72.0	1.60	
13	1956	4	3	11.0/10.0	0.24	2.07	6.00	1.64		23.5	81.0	2.90	
14	1956	4	30	13.0/34.0	0.30	2.18	5.09	1.62		27.0	79.8	2.33	
15	1956	5	31	15.9/34.0	0.54	2.57	9.67	2.27		19.6	82.0	1.60	
16	1956	6	30	13.9/27.0	0.31	2.18	7.57	2.00		20.6	80.9	3.47	
17	1956	8	2	14.5/31.0	0.41	2.37	8.70	1.82		20.5	83.8	3.67	
18	1956	9	13	11.3/21.0	0.31	2.03	6.15	1.43		23.4	83.0	3.03	
19	1956	10	6	11.8/19.0	0.34	1.96	7.12	1.54		20.5	82.8	3.63	
20	1956	11	5	12.0/14.0	0.31	1.88	7.26	1.55		19.4	82.8	3.86	
21	1956	12	1	9.8/10.0	0.30	2.16	4.45	1.63		28.5	78.0	2.06	

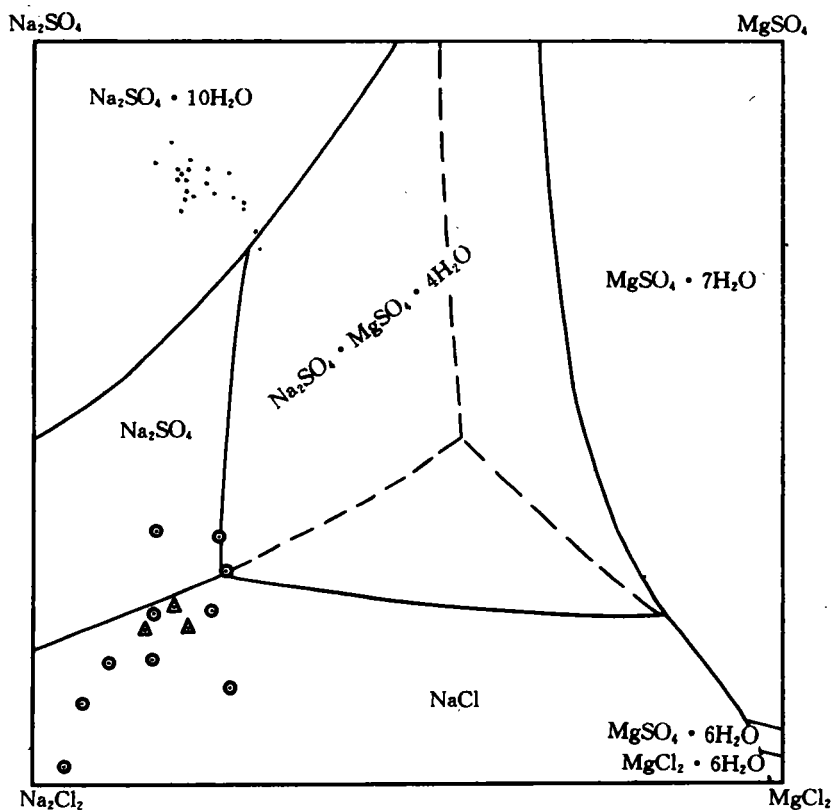


图1 滩水、卤井水和潭沱水在 $Na^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--} - H_2O$ 体系 25℃ 相图中的分布
 • 滩水 ⊙ 潭沱水 △ 卤井水

每年入冬前滩水浓度达到 $10^\circ Be$ 或更高时,当气温降低到 $0^\circ C$ 以下时将析出芒硝。气温回升的时候已析出芒硝又会逐渐回溶消失。可见滩水在冬季主要呈现芒硝的析出和溶解。

2. 潭沱水和井水

潭沱是运城盐湖区汲取浅层地下卤水的一种早期简易设施,一般深度为 3—5 米,形状如图 2 所示,上口面积大者约 10 亩,以阶梯形式向下逐步缩小,每步高差约 0.2—0.3 米,便于人力提水,底部一般有地下水源补给。由于补给水源较浅,水量有限,含盐量容易贫化,因此潭沱取水在生产中只维持百年左右。大约在清光绪六、七年间开始凿井。卤井分活卤井和过水卤井,前者底部存在盐层和地下水源;后者通常只存在固体盐层,缺乏补给水源,需要从相距几十米处的另一井中注入淡水溶解盐层后补给。

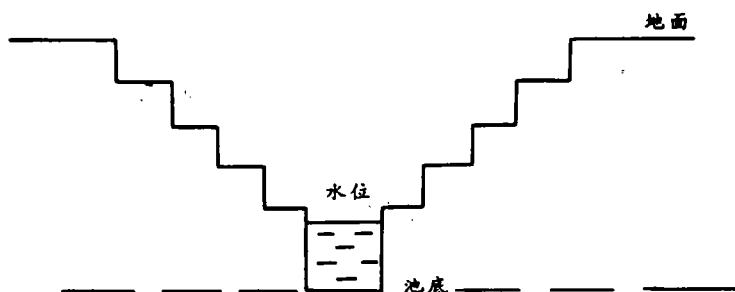


图 2 漳沱取水设施

表 2 运城盐湖卤井水和漳沱水化学组成

No	取 样		化 学 组 成 (%)				相 图 指 数		备 注 (地下矿层中可能存在的盐类矿物)
	卤水名称	Be/°C	NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	I _{Mg++}	I _{SO₄⁻}	
1	卤井水	31°	24.8	6.53	8.23		16.8	34.6	Na ₂ SO ₄
2	卤井水	28°	27.1	5.91	3.61		16.0	24.3	NaCl
3	卤井水	27°/20	16.6	6.49	2.62		25.1	33.6	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O + Na ₂ SO ₄
4	卤井水	27°/17	22.8	2.86	1.66		10.2	16.4	NaCl
5	卤井水	31°/16	19.7	7.95	1.86		26.7	31.9	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O + Na ₂ SO ₄ + NaCl
6	卤井水	28°	20.3	3.96		3.03	27.1	13.8	NaCl
7	卤井水	25.5°	25.0	0.75		0.40	4.5	2.7	NaCl
8	卤井水	31°	20.7	7.00			24.6	24.6	NaCl
9	卤井水	25.5°	24.4	1.90	1.30		6.8	10.7	NaCl
10	卤井水	25°	25.6	5.38	0.33		15.8	17.6	NaCl
11	漳沱水	27°	23.8	4.55	2.32		14.7	21.1	NaCl
12	漳沱水	14°	10.6	2.87	0.74		20.7	24.5	NaCl
13	漳沱水	13°	9.3	2.34	0.99		18.6	25.1	NaCl

从表 2 中所示结果可见,漳沱水和卤井水的化学组成相近,主要含氯化钠,其次是硫酸钠和硫酸镁。组成点落在 $Na^+, Mg^{++} // Cl^-, SO_4^- - H_2O$ 体系 25℃ 平衡溶解度相图中近 NaCl 顶角处,分体在 NaCl, Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 三相点附近(详见图 1)。

卤井水组成以 NaCl 为主,其它组份含量甚微,表明地下主要是岩盐层。如果卤井水中除 NaCl 外,Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 含量的摩尔比值近于 1,反映地下除岩盐外,可能存在 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 沉积。若卤井水中除 NaCl 外,含有较多的 Na₂SO₄,说明地下可能有芒硝或无水芒硝或钙芒硝之类的盐矿物存在。

二、日晒制盐工艺过程及其相图解析

1. 日晒制盐工艺过程

运城盐湖区各种制盐用卤水除含有氯化钠外,还含有一定量的硫酸钠和硫酸镁盐。由于长

期来只生产食盐,在制盐过程中积累的硫酸盐以硝板(主要是白钠镁矾)形式用作晒盐池板。为适应这一生产特点,一直是在取用滩水与卤井水或滹沱水的混合卤水晒制食盐,几乎没有单独采用过卤井水或滹沱水进行晒水作业。

晒盐工艺过程(详见图 3)分为下述三个阶段。

第一阶段 蒸发浓缩过程

将浓度为 10°Be' 或更高浓度的滩水和卤井水(或滹沱水)泵送到浓缩池中进行蒸发水份。蒸发池一般由 5~6 步池组成,池与池之间有时具有落差,便于顺流走水。也可以进行单池操作。在此期间除析出少许石膏外,几乎没有其它盐类析出。当卤水浓缩到 $24^{\circ}\text{--}25^{\circ}\text{Be'}$ 时开始析出细粒絮状硫酸盐及其复盐,卤水开始混浊,呈糊状,称之为“发模糊”,蒸发浓缩过程到此结束。

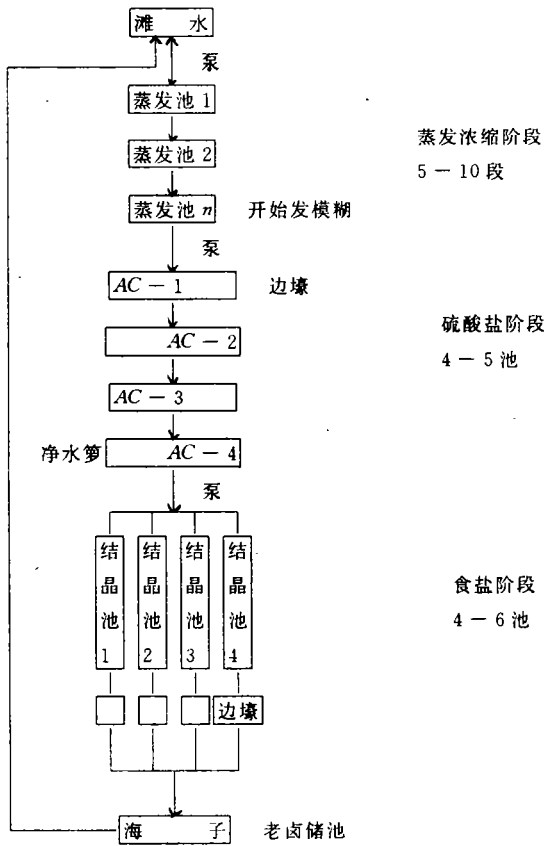


图 3 日晒制盐工艺流程

第二阶段 硫酸盐废盐处理过程

将第一阶段蒸发浓缩到开始“发模糊”的卤水泵到第二阶段结晶池的第一个池子去,这组结晶池叫硫酸盐池。灌池卤水深度为 10—20 厘米,卤水蒸发的同时析出细粒絮状白钠镁矾和硫酸钠,这对食盐生产极其有害,卤水呈乳浊状,液固分离困难。在长期生产实践中制盐工人制定一种简易的天然沥滤同时处理硫酸盐废盐的方法:该法是在每一个池子的适当边部挖一个小边壕,其深度要比池子深度大,边壕与池中卤水有堤埝相隔,使池中卤水不致短路流走,经

由池底硝板层进行沥滤,然后由硝板层中的孔隙流至边壕,再以自流或泵送方式送往第二个硫酸盐池。

这一阶段通常由 4—5 个池组成,待蒸发析出酸酸盐及其复盐后,达到氯化钠饱和时,再将卤水转送到下一阶段的氯化钠结晶池。在这一阶段的工艺操作过程中把硝板以上正在进行日晒的卤水称为阳水,而把硝板层中间或下部卤水叫做阴水。

第三阶段 食盐晒制过程

滩水在蒸发浓缩析出硫酸盐达到氯化钠饱和时,通过池底硝板(又叫净水箩)进行沥滤,然后将清澈卤水泵送到氯化钠结晶池。食盐晒制过程采用单池操作,水深不超过 10 厘米。晒盐过程中倘若池底硝板层卤水太稀影响 $NaCl$ 结晶时,需要将这些卤水进行撤换,通过边壕将池中卤水泵出,使池中卤水部分进入硝板层中,然后继续往结晶池中添加 $NaCl$ 饱和卤水。在蒸发结晶 $NaCl$ 过程中可以每隔 2—3 天往池中泵入适当量 $NaCl$ 饱和卤水,只能使用阳水而不能使用阴水。直至在池底硝板上析出 2—3 厘米(有时可达 5 厘米)厚的 $NaCl$ 时,通过边壕把池中卤水排出,泵送到储卤池中去,使 $NaCl$ 结晶池中卤水水位降到硝板以下,即可进行收盐作业。

2. 日晒制盐工艺过程相图解析

运城湖区制盐用原料卤水组成与海水组成明显不同,海水日晒制盐过程只有预浓缩和氯化钠结晶两个阶段,而运城盐湖卤水日晒制盐过程却明显地存在三个阶段,现将其在相图上的图示解析如下:

1. 蒸失水过程

运城湖表滩水、卤井水或潞沱水中的钠、镁硫酸盐和氯化物含量都未达到饱和(表 3),因此在晒盐过程中第一阶段主要是蒸失水份。在此期间各种盐份含量相应增加的同时,除石膏、碳酸盐外没有盐类结晶析出,因此,各主要盐份量之间的相对关系变化甚小,这就反映在这一过程中卤水组成点在相图上的位置几乎保持不变(详见图 4),当卤水浓缩到 $23-24^{\circ}Be'$ 时组成点达到 Na_2SO_4 和 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 共饱和线,同时析出这两种固体盐。

表 3 运城盐湖日晒制盐过程中卤水的化学组成⁽⁵⁾

序号 No	取 样				化学组成(%)				相图指数		备 注
	年	月	卤水名称	波美 Be'	$NaCl$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgCl_2$	IMg^{++}	ISO_4^{--}	
a-1	1957	9	滩水	12°	2.39	3.34	5.43		29.2	78.7	
a-2	1957	9	浓缩滩水	22°	4.53	6.74	11.93		31.5	78.8	
a-3	1957	9	过箩水	35°	7.53	13.03	19.21		35.3	79.0	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
a-4	1957	9	过箩水	33°	10.78	9.90	8.38		35.4	60.4	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + Na_2SO_4$
a-5	1957	9	过箩水	32°	13.81	9.91	6.73		33.4	52.4	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + Na_2SO_4$
a-6	1957	9	过箩水	31°	20.29	10.09	1.31		31.4	34.8	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + Na_2SO_4$
b-1	1958		结晶池水		24.6	14.75		1.84	40.1	31.8	$NaCl$
b-2	1958		结晶池水		19.2	14.38		6.62	53.9	33.9	$NaCl$

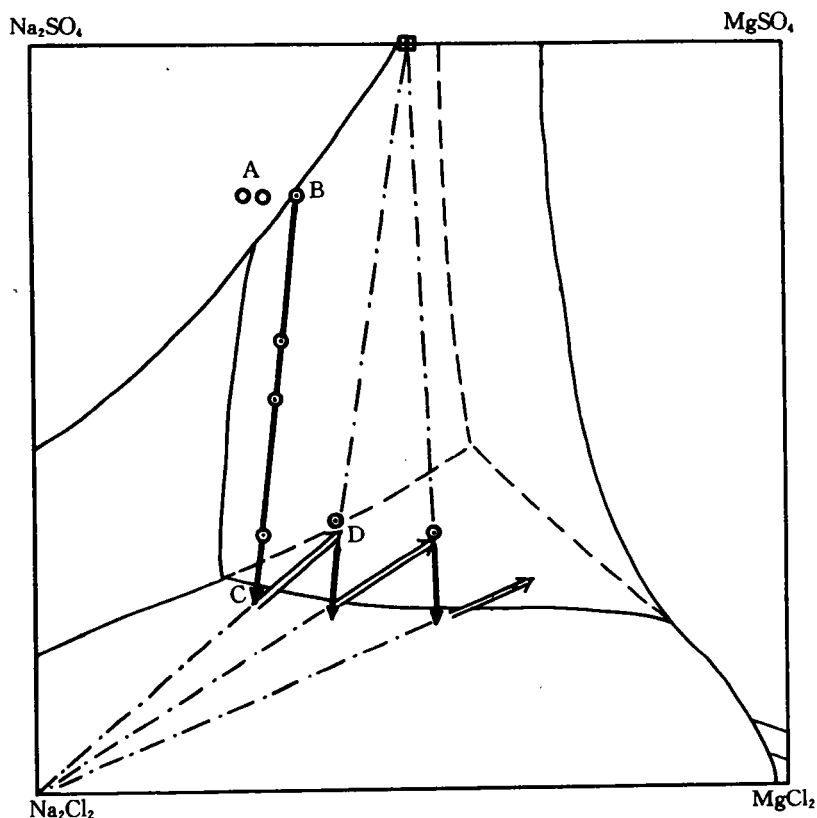


图 4 运城盐湖卤水日晒过程相图^[3]

II. 硫酸盐析出过程

从图 4 中所示卤水日晒浓缩到开始“发模糊”时的组成一般落在 $Na^+, Mg^{++} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 相图中 Na_2SO_4 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 和白钠镁矾 ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) 三相点附近。山西化工学院陈维桐对卤水在这一阶段的蒸发析盐考察结果(详见表 3)证实,“发模糊”是由于卤水浓缩到硫酸钠和白钠镁矾饱和并析出细粒晶体,悬浮在卤水中使之呈现混浊,甚至相互聚集而形成絮状物。正如图 4 中所示卤水组成点沿着硫酸钠和白钠镁矾共结晶线并朝向氯化钠相区移动,同时结晶析出这两种盐,直到 $NaCl$ 饱和。开始见到卤水表面漂浮 $NaCl$ 盐花时,硫酸盐阶段结束,这时候卤水通过池底硝板进行沥滤。

在池底硝板沥滤絮状白钠镁矾的最后一步(俗称“净水箩”)中卤水组成点一般落在图 4 中白钠镁矾相区的左下角靠近 $NaCl$, Na_2SO_4 和 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 三相点处的范围内。在介稳相图中的 $NaCl$ 和白钠镁矾共结晶线附近。在硫酸盐析出阶段,卤水中硫酸盐含量从开始时的最高值,随着蒸发浓缩,白钠镁矾和硫酸钠结晶析而逐渐减少。当 $NaCl$ 达到饱和时卤水中硫酸盐含量减少到极小值。由此可见,在这一过程中卤水组成点的移动方向明显地按 $Na^+, Mg^{++} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 25℃ 平衡溶解度相图中 Na_2SO_4 和 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 共结晶线进行,或者与之平行。

Ⅱ. 氯化钠析出过程

滩水在结晶析出 Na_2SO_4 和白钠镁矾, 并通过最后一步“净水箩”滤清后, 送往 NaCl 结晶池晒制 NaCl 。当卤井水中 NaCl 含量较高, 近于饱和, 硫酸盐含量较少时, 可直接灌入 NaCl 结晶池。当硫酸盐含量较高时, 需要先在硫酸盐池中进行蒸发浓缩, 析除并分离硫酸盐后, 方可用以晒制食盐。

从图 4 中所示氯化钠结晶池中, 灌池卤水与撒出卤水组成差别不大, 即氯化钠结晶过程较短, 说明晒盐采用的是短周期作业, 如果作业周期过长, 容易引起在 NaCl 结晶中掺杂硫酸盐造成坏盐现象。

综上所述, 运城盐湖卤水晒盐过程是在硝板结晶池中 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系介稳相图晒制食盐的一个典型过程。在相图上清楚地解析为蒸发去水过程 AB , 在平衡溶解度相图 4 中沿着 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 共结晶线同时析出这两种盐的过程 BC , 以及在介稳相图 4 中利用介稳过程晒制食盐的过程 CD 。

三、冷冻芒硝工艺过程及其相图解析

运城盐湖许多年来在资源利用过程中主要是生产食盐: 如前所述在晒盐过程中将硫酸钠和硫酸镁以白钠镁矾形式从制盐卤水中排出, 人为地堆积在盐田底部用作池板一称作硝板。这里制盐工艺中处理废盐的一个好的范例。解放后运城盐湖区开始生产芒硝, 现在每年生产水硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 100 多万吨。

运城湖区晒盐卤水在冬季, 当气温降到 $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 时会析出芒硝, 过去利用滩水生产芒硝, 近年来滩水枯竭, 利用天然雨水夏季溶解硝板, 入冬后冷冻芒硝。冬季产硝一般从 11 月底到翌年 3 月初, 产硝期最低温度在 $-5^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 之间。

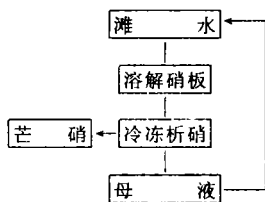


图 5 生产芒硝的工艺流程

1. 利用滩水生产芒硝的工艺

工艺流程见图 5。每年在气温较高的季节 (7—10 月) 将滩水抽到蒸发池 (也是冷冻析硝池) 内, 由于池底是多年制盐积累下的硝板 (主要由白钠镁矾和硫酸钠组成) 沉积, 滩水一方面蒸发浓缩, 一方面溶解硝板。当卤水浓度达到 $20 \sim 24^\circ\text{Be}'$ 后被储存在落硝池内, 冬季当气温降到 0°C 以下 (12 月至翌年 2 月) 即可析出芒硝。将池内卤水放干, 即可进行收硝作业。

滩水溶解硝板生产芒硝工艺过程的相图解析详见图 6。从图 6 中可见, 产硝卤水一般落在 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元交互体系 0°C 等温相图的芒硝区内。卤水在天然冻硝过程中组成点将沿着原始卤水组成点与 Na_2SO_4 组成点的连线并朝着远离 Na_2SO_4 图形点的方向移动。由于析硝卤水浓度不高, 冻硝后卤水组成点未达到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在相应温度条件下的共饱和线。这表明如果能提高开始析硝卤水浓度, 就有可能析出更多量的

芒硝。可是当卤水浓度较高,气温也较高时又会析出白钠镁矾,这就限制了赶制产硝卤水的最高浓度。

2. 滩水溶解硝板生产芒硝工艺过程的相图解析

滩水 n_0 冻硝后组成在图 6 中的液相点为 A_1 ,池底硝板(组成见表 4)。在相图 6 中的组成点为 B 。把滩水 A_1 泵入具有硝板池底的蒸发池中,在日晒过程中溶解部分硝板,制成析硝卤水的组成为 n_1 ,冷冻析硝后的母液组成点为 A_1 。假如冷冻析硝温度为 0°C ,产硝母液继续返回使用,年复一年就会在芒硝的生产过程中出现下述情况:由于硝板主要是白钠镁矾,同时含少量硫酸钠,白钠镁矾在夏天溶解后,冬天在冻硝过程中以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 形式析出硫酸钠,使 MgSO_4 残存在母液中,其浓度越来越高。按照相图的接线法则,就会在图 6 中呈现 MgSO_4 越来越富集的锯齿状过程,导致在随后逐年产硝的过程中出现同样比重的析硝卤水冷冻到同一温度条件下析出的芒硝量越来越少。再则,由于析硝母液中的镁盐浓度越来越高,既使在采收芒硝时夹带同样量母液,芒硝中镁盐的含量也会越来越高,给芒硝的加工过程带来困难。

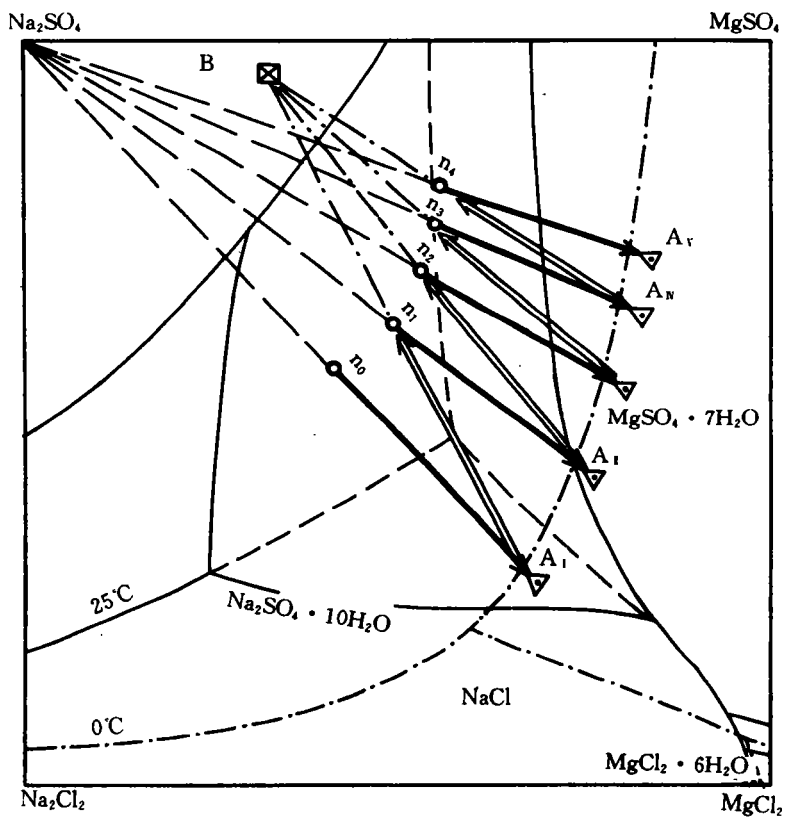


图 6 滩水溶解硝板生产芒硝工艺过程的相图解析

表 4 硝板化学组成

组 份	重量百分含量(%)		
	最 低	最 高	平 均
$NaCl$	0.97	4.15	2.56
Na_2SO_4	30.01	57.36	43.68
$MgSO_4$	11.18	26.87	19.03
水不溶物	3.0	6.0	4.5
相图指数 $M\%$			
Na_2Cl_2			4.5
Na_2SO_4			63.1
$MgSO_4$			32.4

四、讨论

1、运城盐湖制盐史略考

我们伟大的社会主义祖国具有悠久的历史,据考古发掘资料陕西兰田猿人要比北京周口店山顶洞人历史长 60 万年以上。如果说劳动创造人后并导致手脚的分工是从猿到人的关键,那么随着人类原始社会的形成,在漫长的发展过程中从不自觉到自觉地摄取无机食用盐之时,“人民不夭,百官无私,市不须贾,城廓不闭、邑无盗贼,相让以财”。可见当时人们是共享一切财物,其中也包括食用盐在内。而榷盐之制,始于夏,商因夏,周因商,周礼太宰以九赋敛财贿,九贡致邦国之用,九贡之中,其九曰物贡。物贡者,即征税于鱼盐桥柚等杂物之谐。是则三代榷盐,同为物贡。盖彼时为封建制度,诸侯岁有常贡,各以其地之所征,贡于王室,盐为地征之一,则贡其所有,以资国用焉。春秋时,管仲相齐,谨正盐筴,创官海之策,行专卖之制^[6]。可见我国制盐食用的历史由来已久,早在几千年前就已开始。

俗谓风沙氏煮海为盐是海水用火煎煮制盐之鼻祖。周礼耽方氏云“东北曰幽州,其利鱼盐”,春秋时代,多属于燕。管子曰燕有辽东之煮,可见我国盐业生产早期不是日晒而是火力蒸发。相传虞、舜所歌“南风”、“薰风阜财”意即南风之时可以阜财,盖指解池晒盐,可能是促进智力发展的一个重要开端,也可能是人类生活中食用无机盐药物的开始。我中华民族远在春秋战国以前就定居中原秦晋一带,除那里具有发展家业的良好条件外,运城解池能供应食盐也可能是重要原因之一。

相传后稷教民稼穡于稷山,嫫祖教民养蚕于夏县。舜都蒲坂(今山西永济),禹都安邑(今运城)与盐池相距很近。《礼记·内则篇》记有“屑桂与姜,以洒诸上而盐之,乾西食之”,说明在春秋战国以前不仅人皆食盐,而且已广泛用盐腌物以保存食物。《礼记·郊特牲》“以盐诸利,以观不犯命也”这是食盐对人药物效应的最早记载。礼记乐府曲名中有“昔昔盐”,“黄帝盐”,可见相传“黄帝”时人们就已经在食用盐了。

从我国盐法制起源中述及,夏商周三代以前,俗淳事简,未有禁榷,自遂古以至唐,虞凡二千二百六十九年皆为无税时代。史称“黄帝池上有歌薰楼,中条山阴有薰风洞”,其遗址也。同时,池为晋有。左传“晋谋去故绛,诸大夫皆曰,必居郇瑕氏之地,沃饶而近盐”。郇瑕为河东解县,盐乃晒盐之名。晒盐之法,肇始河东,故盐乃解池独名。秦时,置河东郡,解池隶于其境,故

解池之盐以河东称。由此可见解池晒盐由来之久。汉初武帝创盐法、立盐官,河东县为各郡设官之首。元和间,章帝幸安邑,观盐池,当地晒盐规模及其重要地位可想而知^[6]。(参见中国盐政史^[6])

古地名有盐氏之称,盐氏即今山西运城。因盐池在其南、设官掌管,故名盐氏。公元前 296 年齐、韩、魏等国共攻秦,至盐氏而还。

由此可见,我国的制盐史与西方民族一样远在出现文字记载之前。相传仓颉造字,把人们长期来用以表示语言的符号进行系统整理,归纳和统一,这已是几千年以前的事情。为追溯历史,应从古体盐字开始。根据我国古代文字的形成,发展和衍化规律,从古体盐字可获得以下两个启示:一是古代盐业生产,管理和运销是官府专断。二是对早期制盐过程的描述,意即官府派专人为臣到盐制到盐场监督人们将制盐卤水行放到“皿”字型设备里制取食盐。这里需要解答两个疑问:其一是“皿”字型制盐设备究竟是什么样的设备?其二是卤水被放到该设备中后采用什么方式?用燃火进行熬制,还是利用日晒蒸发制取食盐呢?据说文解字,“皿”者器皿也,小容器之谓也。食盐生产自古以来数量较大。可见在小容器中无论以燃火方式,还是日晒蒸发都难以制取大量产品。即便把“皿”理解为熬盐设备,也就必需燃火蒸发,理应具有火旁。

为探讨这一问题,不得不追溯更早的文字记载。甲骨文中没有盐字,却可以找到与盐字有关的卤字。殷商甲骨文中卤字的写法是“𩚑”^[7]。英人李约瑟对甲骨文中卤字的解释是“可以猜想,那是一个蒸发咸水的盐池的鸟瞰图”。而巴斯一贝京(Base-Becking)的想法,认为甲骨文中的卤字可能是在试图描绘一颗大的食盐晶体^[8]。我们赞成李氏的解释,可以推测“盐”字底部的“皿”字是早期盐器的象形素描,就像“𡵓”是山字的早期象形素描一样。

我们可以认为“皿”字底部的“一”划表示盐田底板的地平线,坚立的四划平行短线表示盐田的池埝。上部的一划短线表示盐田中卤水水面。同时表示使用盐田晒制食盐过程需要的盐田数目,即三池操作过程。这就意味着在繁体盐字问世之前运城盐湖晒盐已经形成,后来一直沿用的三段工艺过程:予蒸发浓缩阶段,析除硫酸盐阶段和晒制食盐阶段。这与运城晒盐硝板形成的时间(现已堆积八米以上的厚度)远在春秋战国以前,是基本上相符合。可见运城湖区日晒制盐的历史远在殷周远古以前就已开始。

2、运城盐湖资源开发利用的发展和变革过程

运城盐湖资源在漫长的开发利用历史过程中明显地存在下述不同的发展阶段,同时几经变革。

初期阶段:从湖区直接采收固体食盐

这一阶段的开始时间已难以考证,我们伟大的中华民族早在氏族社会时期,在运城地区就已经形成了一族专门从事制盐的人们,对这些人有盐氏之称。据此推测可能远在 8 千年,甚至 1.5 万年以前(也即最近一次冰期前)我中原人民就从运城湖表水区直接捞取结晶盐供食用。就像解放前青海茶卡盐湖采收固体盐供青海人民食用一样。

从运城盐湖底部盐类沉积推断,湖区主要成盐期是在最近一次冰期(8~15 千年)以前的上一个间冰期内。那时候的盐湖卤水属硫酸镁亚型。盐份来自湖盆四周的围岩风化,经雨水淋漓补给湖区,再蒸发浓缩而成盐。当时运城盐湖的情况可以认为与目前青海的茶卡和柯柯盐湖相似。每年雨季盐湖在接受补给水方向,可能存在着常年性或季节性湖表卤水,随着补给水季节性变化呈现周期性的稀释和浓缩过程。随着一年内气温的升降,湖表卤水在夏天由于蒸发浓缩析出氯化钠的同时,或许有时还会有泻盐甚至白钠镁矾结晶析出,冬天由于冷冻而析出芒

硝。长期以来生活在运城盐湖地区的人们,很早以前就观察到并利用这样的成盐过程,在每年适当季节在湖区从事直接捞取氯化钠以供食用。

中期:汲取湖表卤水晒制食盐

运城湖区食用氯化钠由年度季节性采捞发展到汲取湖表卤水日晒制盐,从化学工艺学的角度来看是一大进步。在史前时期这样复杂的工艺变革,果然不像我们今天这样是由于自觉的科学实验的结果,相反可能是由于某些特大的自然灾害,迫使人们在对自然灾害的斗争中,在漫长而艰苦的实践中最后才找到的能适合自然情况变化的生产过程。基于这样的考虑可以推测,运城湖区氯化钠开采方法由人工直接采捞发展到汲取湖水日晒的主要原因,可能是由于最近一次冰期(在我国境内从青藏高原沿长江流域而下直到庐山都有它的痕迹,遍及我国整个西北和北方地区,运城湖区虽然也受到冰期气候的袭击^[9])来临造成的。

由于冰期性气候变化,雨量增多、蒸发减少、致使湖表卤水由先前的浓缩成盐过程转向稀释。湖底原有盐类沉积在部份溶解的过程中被大量淡水沉积物埋藏起来。随着冰期时间的推移,湖表卤水稀释的结果,使食盐的直接采捞的越来越困难,甚至达到不可能直接采捞的程度。人们的生活需要推动着人们对自然变异性灾害进行持久而顽强的斗争,同时也不断地启示着人们从事各种新的生产方式的冒险性探索。经历了相当漫长的岁月,才找到并最后确定汲取湖表卤水日晒制盐的工艺过程。

运城湖区汲取湖表卤水日晒制盐工艺形成的开始阶段和最后的稳定阶段,可能会有较大的不同。据信在开始一段相当长的时间内,由于湖水中氯化钠含量较高,在日晒蒸发过程中首先析出的是食盐,一直浓缩到泻盐析出为止,将老卤放回湖表卤水中去。在此期间对食盐的质量控制主要依靠食用过程的生理效果,显然在经历一定的实践过程之后,人们才确认在食盐生产中主要有害盐类是七水硫酸镁,其害处表现在对人体消化系统中的泻腹作用。正是这一原因,我国古代文字中早就把七水硫酸镁叫做泻盐。由于运城盐湖早期从卤水中单一地生产氯化钠,在经过相当长时间之后导致卤水化学组成的明显变异。结果使卤水中氯化钠量相对地减少,硫酸盐含量明显增高。当卤水中 $(Na_2SO_4 + MgSO_4)/NaCl$ 比值高到某一数值后,就会引起质的变化。最后导致在日晒过程中首先析出白钠镁矾而不是食盐。

在日晒制盐过程中随着卤水的变质,使白钠镁矾提前在氯化钠之前析出,导致日晒制盐工艺的再次变革(图7)。在解决这一新难题的过程中,可以想像人们又会进行相当长时间的艰苦的各种尝试,最后终于取得至今仍在使用的解决办法,这一办法迄今仍具有独创性的价值。这就显示出我国人民早在几千年以前,在盐类生产技术方面就已经达到相当高的水平。

长期以来运城盐湖在单一性地生产食盐过程中的工艺就几经变革,终于形成一个相当稳定的工艺过程。解放后才开始生产硫酸钠,随着芒硝生产的发展,无论是从湖表滩水还是利用雨水溶解硝板后制得卤水,在冬天冷冻析出芒硝,并进行固液分离后,将镁盐留在湖区卤水中,年复一年,造成镁盐在母液中富集。目前已经造成对芒硝生产的严重危害。成了一个急待解决的重要问题。

3. 地球化学工艺和工艺地球化学

对于地球上的资源(包括盐湖资源)开发利用工艺问题的认识存在相反的两种观点:一种观点认为地球上的资源(包括盐资源)、特别是可供当前利用的实际资源是有限的,由于各方面需要的增加,各种资源一直是在以较高的速度进行开发利用,这就势必导致这些资源可供利用的时间是有限的,这显然是一种对待资源问题上的悲观论点,静止的观点。相反另一种看法认

为目前地球上资源的地质勘探技术水平和开发工艺水平是在不断发展,随着科学技术的发展,对地球上资源的了解认识也在不断地发展,新的矿源和新的矿种将不断地被发现。同时资源的储量计算结果也将会随着工艺技术的发展,新工艺的不断出现,对矿产资源中可利用品位的要求也会不断降低,从而不断扩大其储量。这是一种发展的辩证的观点,正是这一观点促进了资源开发利用过程中地球化学工艺思想的产生和发展。

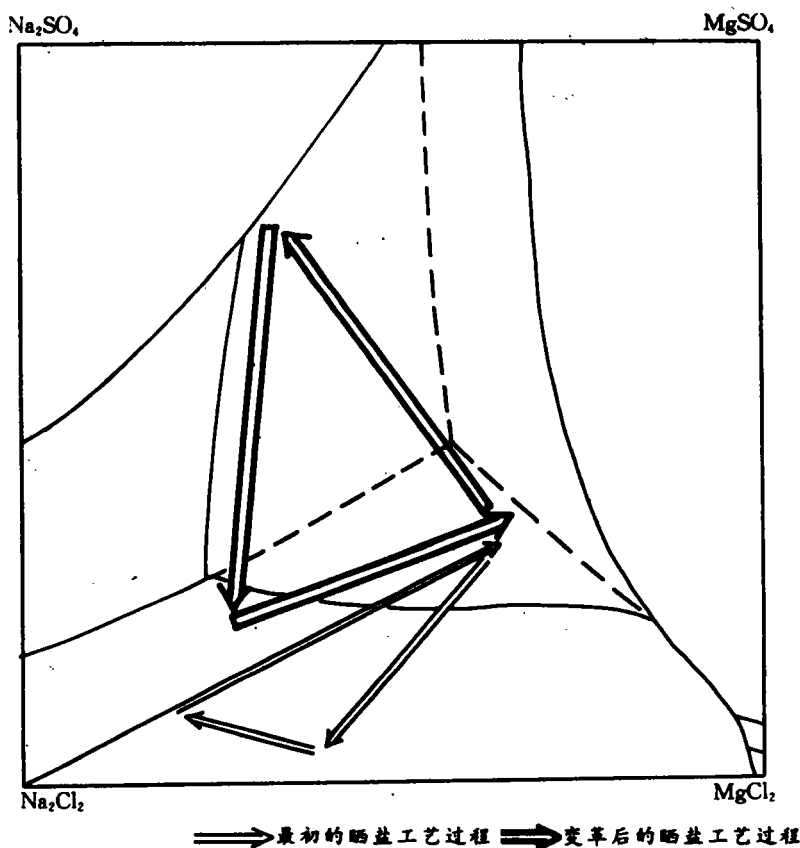


图 7 运城日晒制盐工艺变革示意图

地球化学工艺思想几乎是与地球化学同时问世。苏联学者费尔斯曼曾对工艺学作过如下的地球化学阐述:“工艺活动是人为地加速或减缓元素的地球化学富集和分散过程”。或者说工艺活动的目的在于对地球上无素的分散和富集过程加以人为的工艺控制,以期获得最大的有用功。这就要求人们在进行元素的工艺提取(原材料或成品的获得)过程中付出的代价或劳动要最小,而在进行元素的分散(使用)过程中获得的有用功要最大。

其实,人们在制盐生产实践中的地球化学活动由来已久。无论是我们东方民族,还是西方民族早在有史以前就已开始汲取海水或盐湖卤水利用日晒制取食盐,一直沿用至今不曾为别的办法所替代。应当指出的是,在山西运城盐湖资源的开发利用中,人们一直是不自觉地在利用成盐地球化学规律从卤水中制取食盐,在漫长的发展过程中几经变革。这种自发的地球化学制盐工艺活动只是在卅年以前才开始引起人们的重视,中东死海开发公司已经实现从卤水中日晒生产氯化钾的大型化学矿山建设,美国大盐湖矿业和化学品公司已完成从复杂卤水中生产硫酸钾的工业性实践就是这种地球化学工艺思想自觉运用的成功典范。

盐类资源特别是盐湖资源开发过程中的地球化学工艺过程可以概述如下:汲取湖表卤水或晶间卤水,利用自然能(夏季日晒,冬季冷冻),运用水盐物理化学相关关系知识,应用成盐地球化学规律,使漫长的地球化学成盐过程在生产允许的周期内,采用先进的工艺技术,简易而又严格的工艺控制办法,最廉价地制取大宗高品位的盐类化工产品。这是因为任何天然盐沉积在形成过程中,即使是早期沉积的芒硝和石盐,由于沉积环境和气候条件关系,总是伴生着碳酸盐和石膏之类的难溶性盐类沉积,由于风和雨之类的自然作用,不可避免地带来一些泥沙和各种有机的和无机的杂质。这样的固体盐沉积开采出来后,通常总是用水将其溶解后进行净化加工。

再则汲取卤水利用太阳池自然处理相分离盐类的工艺过程消耗的能源主要是太阳能,其它能源消耗甚少,这是其它工艺过程难于比拟的。由于使用的设施主要是盐田(太阳池),不可避免地会有渗漏损失。它的单次直接收率可能较低,它的长期利用率却可能远大于任何其它工艺过程。这就是说固体盐直接采收的可采储量是一般勘探方法得到的计算储量,而地球化学工艺过程的可采储量都是地球化学储量,后者一般要比前者大得多,运城盐湖资源开发过程的实践结果也正是这样。

从环境科学的观点来看,盐类开发利用的地球化学工艺过程不存在环境污染和破坏生态环境的问题,相反,目前的许多工艺活动给环境带来严重的污染,甚至破坏环境的无数事例正迫使人们在工艺活动中不得不逐渐采纳地球化学的观点。

从盐资源开发利用中的地球化学工艺学的观点出发,自然会导出盐湖资源开发过程中应当尽量进行综合利用的这一结论。从经济观点出发,资源综合利用的过程中一般地比单一提取工艺过程要经济。从水盐物理化学和成盐地球化学可以预料,在盐湖资源单一性提取的工艺过程中一般地会引起相应的化学变质过程,终将导致原有工艺过程运用到一定时候会出现不适应,甚至完全不能使用的结果。运城盐湖资源开发中工艺过程的发展和变革过程,为我们提供了明显的例证。

最后值得指出的是运城盐湖资源开发利用的许多宝贵经验中,与不自觉的地球化学工艺活动同时出现的工艺地球化学活动至今远未引起人们的注意。许久以前在运城晒盐过程中,由于原料卤水中存在一定数量的硫酸钠和硫酸镁,而人们又只需要提取食盐,在长期单一地生产食盐过程中导致卤水严重变质的情况下,在探索改革日晒工艺的漫长过程中,利用 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$ 在当地当时气候条件下使之形成稳定相的盐类固相—白钠镁矾,并将其留在日晒盐田的底部,一方面用以加固池板强度,另一方面用以对“发模糊”阶段的混浊卤水进行自然沥滤。随着晒池底板逐年抬高,同时用相应提高池捻的办法继续维持食盐生产。把日晒过程中的废物 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$ 以白钠镁矾形式堆积在晒池底部,日积月累,把本来分散在地表和地下不同深度的这两种盐,通过废盐处理的工艺过程(晒盐工艺过程的某一步处理过程)使之逐渐聚集。到目前为止,已经形成了世界上罕有,平均品位较高的白钠镁矾矿床,这是世界罕有的工艺地球化学成矿过程。

这不仅为我们从事盐湖研究提供了一个有益的经验,同时为我们提出了一个崭新的课题。这就意味着在进行盐湖资源开发利用过程中,即使当前技术经济条件尚不能进行综合利用,也不能只顾眼前需要,同时应该为尔后的长远利用着想,不仅需要动用地球化学的思想考虑工艺安排,而且在工艺过程中还需要运用工艺地球化学的原则去处理废盐。

参 考 文 献

- [1]赵修齐,地理知识,1977,第6期:15—16
- [2]宋括,梦溪笔谈
- [3]宋应星,《天工开物》,作醯篇
- [4]李时珍,《本草纲目·石部》,人民卫生出版社,1953
- [5]陈维桐,运城盐池晒盐和冻硝过程的初步调查及其理论探讨,山西化工学院,1959年
- [6]王云玉,傅纬平主编,曾仰丰著,中国文化史业书,中国盐政史,商务印书馆发行,民国廿五年
- [7]孙海波,《甲骨文编》,北平,1934年
- [8]李约瑟著,中国科学技术史,第五卷,地学
- [9]南京大学地理系,第四纪冰川,科学出版社,1975

Studies on the Salt Processing and History from Yue Cheng Salt Lake Brine

Gao shiyang

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

In this paper, the technological processing of salt from salt lake brine by solar evaporation and its history have been investigated. All the results might be interesting in the research and development of salt lake in Chaidamu Basin.

Key words Salt Lake, History of Salt, Phase diagram