

敬贈  
請交換

調查研究報告

第五號

# 調查河東鹽產及天然芒硝報告

附芒硝用途之建議

中華民國二十三年二月

黃海化學工業研究社印行

調查河東鹽產及天然芒硝報告  
黃海化學工業研究社  
研究報告第五号  
國立北平圖書館現代工業資料展覽會

調查河東鹽產及天然芒硝報告 附芒硝用途之建議

目錄

- 緒言
- 一、沿革
- 二、鹽場 甲、鹽池之位置 乙、畦地 丙、鹽源
- 三、晒製 甲、晒鹽之要點 乙、硝板之成因
- 四、硝板上晒鹽之特點
- 五、芒硝之儲量
- 六、交通運輸及無水芒硝之市價
- 七、討論
- 八、甲、改良晒法及每年凍製芒硝 乙、芒硝之用途
- 結論

調查河東鹽產及天然芒硝報告 目錄

## 緒言

河東鹽地副產之芒硝，自然堆積，蔚爲大觀，鹽務稽核所因念貨棄於地，殊覺可惜，特函商永利製鹼公司，請派專家實地調查，俾謀開發，永利遂會同本社分任工作，爰於民國二十二年冬由本社張子豐先生偕永利李燭塵先生同赴山陝兩省考察工業，順便前赴河東實地調查晒鹽出硝情形，歸來復將所採樣品，逐一分析，證以調查結果，編製報告，並加論斷。茲特付刊，以就正於先進，設河東富源因此而果獲開發之端緒，是則本社之榮幸也，調查時承河東鹽務稽核分所予以調查上之種種便利。尤爲本社所深致感謝者

中華民國二十三年一月 日

黃海化學工業研究社社長孫學悟識

# 調查河東天然芒硝報告

張子豐

## 一、沿革

「吾國鹽業發源最古，然皆出於煎煮，」史籍稱煮海爲鹽，是吾國沿海產鹽，自古習用煎煮，而

河東地處萬山之中，反利用天日蒸晒，未非世界之奇蹟也，虞舜南風之歌，讚頌阜財河東鹽法志，

中條山中有風洞，風自洞出，夏日晒鹽，得南風所收倍入，爲明證，夏商周已有政令可考，河東鹽法志自周以降

故虞舜南風之歌，詠述其事，至今池傍尚有歌臺榭頌琴處，製法特詳，大抵列地爲畦，引池水（又曰黑河因其水色黑故名）灌畦，曝晒成鹽，故稱畦晒，

中國鹽政史上！解池之鹽在唐虞以前，當爲天然凝結，洪水時代池被水填，修復以後，始需人力，於

是作畦，引池水晒鹽。史記正義！河東鹽是畦鹽，作畦引池中水，深一尺許，畦晒而成，名爲畦鹽。漢魏以後，亦有不

用畦晒，專事撈取者，如現今花馬池及蒙古青海鹽池，就池撈採，俗稱撈鹽者是也。唐宋時代，

復用畦晒法，謂之種鹽。元明時代，更用撈採法，謂之攪鹽。清順治初，仍做唐宋之法，專取畦

種，然較之唐宋法益詳備。至乾隆間因黑河淤塞，鹽源涸廢，始開井取滷。及光緒初，變通井式

，直穿而下，至今仍之，從前池鹽時代之黑河，幾無迹可尋，因以井鹽代之，此實河東製鹽情形

之一大變遷也。茲將鹽政史所載，關於河東鹽池之沿革，錄左以資考證。

調查河東鹽池及天然芒硝報告



竭成鹽。而味苦。號曰鹽田。鹽鹽之名殆資於是。據服虔左傳註。此則自周以降。皆引池水灌畦。

曝曬成鹽。故謂之鹽。俗稱顆鹽。粒鹽。大鹽。皆鹽鹽之異名也。鹽為曬曬最初名稱。杜子春周禮註。謂出鹽直用。不煉治。猶今所謂生鹽也。古者海鹽井鹽。悉出於煎。惟解池之鹽獨用晒法故以鹽名。左傳郇瑕氏地。沃饒近鹽。賈逵注云。鹽者鹽池。此則當時鹽池。亦謂之鹽。蓋以鹽名池也。唐宋以來。謂之解池。則又以地名池也。水經注云。今河東鹽池。紫色激渟。潭而不流。水出石鹽。自然印成。朝取夕復。終無減損。此則

漢魏以後。亦有不用畦曬者。緣解池鹽。本天然品。撈取即得。猶今所謂撈鹽也。解池鹽產。當

漢魏時。仍係畦晒。鄆道元水經注。謂其自然印成。道元為北魏人。則六朝之際。唐宋時代復用畦晒法。謂

不用畦晒。例如現今陝甘花馬池。及蒙古青海鹽池。就地撈採。俗稱撈鹽者是也。

之種鹽。唐蘇恭本草注云。一。解人取鹽。於池傍掘地。沃以池水。每當雨風急則宿夕成鹽。謂之種鹽。崔

其場功。以雞秋備。柳宗元晉問云。一。溝陸畦晒。交錯輪困。若稼若圃。敵兮勻勻。決源鹽流。二月墾畦。四月始種。

。交灌互湖。甘肅密起。積雪百里。莫斂合集。舉而推之。此則唐時種鹽之法。已可概見。

八月乃止。據宋史食貨志。元明時代更用撈採法。謂之撈鹽。每歲五月。場官伺池鹽生結。令夫

搬攬鹽花。必值亢陽。池鹽方就。或遇陰雨則不能成。據元武食貨志。及顧炎武史郡國利病書。清順治初。仍做唐

宋之法。專取畦種。不事池撈。較之唐宋法益詳備。及乾隆間黑河淤塞。鹽源涸廢。於是開

井取鹽。井面極寬。下則層級縮小。名曰滹沱。河東畦地南面。舊有黑河一道。實即鹽池。東西長五十一里。南北寬五六里不等。形如釜底。經年不涸泥

色純黑。故曰黑河。稍深則露硝版。此即鹽根。自乾隆二十二年。硝池壞決。客水灌池。挾泥帶沙。致將黑河淤塞。蓄

水無多。稍旱則涸。稍澇則溢。每當春夏之季。無拍滴可資灌晒。各商因於畦邊開挖深溝。蓄水晒鹽。味不及黑河所出

鹽產。味淡而苦。乾隆四十一年因議挑挖黑河。去淤蓄水。然僅挑寬四十丈。鹽根未透。滹質仍淡。四十二年東場商人

劉阜和。創為掘井之法。井面極寬。循環率數十丈。下則層級縮小。及泉而止。井深五六丈。或七八丈。汲出井水。味

鹹色赤。以之灌晒。成鹽。及光緒初。變通井式。直穿而下。不若滹沱之經久。今穿井者多。滹沱

頗易。即今所謂滹沱也。

漸少。製鹽情形迥異往昔。光緒初年。商人李傳典。變通井式。直穿而下。不爲層級。其形與汲水井眼相同。井之四周。均樹椿木。以防坍塌。每井約需錢數千。工費雖省。終不若澆泔之經久。且穿井之法。祇宜於東塲。亦不若澆泔之三四均宜。近今穿井者多。澆泔漸廢。惟圖者。忽於久遠。鹽業衰落。已可概見。夫當黑河未淤以前。鹽池時代。取多用宏。黑河既淤以後。鹽根沈積。因易爲井鹽時代。此實古今一大變。迄於今日而黑河故迹。幾不可尋。若能大興工役。修復黑河。洵爲鹽務根本。

## 二、鹽塲

欲明河東天然芒硝之產生。必先述河東產鹽工作之實況。茲特分述於後：

### 甲、鹽池

河東鹽池，沿中條山北麓，分東中西三塲。西起解州，東達安邑，長約五十二里，寬約七里，河東鹽法志：「河東大鹽池在中條山北麓，解州安邑之間，近安邑者爲東池，近解州者爲西池，名分爲兩，實卽一池。說文：「河東鹽池袤五十一里，廣七里，周緣一百十六里，池水味鹹，鱗介不育，其性溫，隆冬不凍，古名池曰解池，以州名也，又曰鹽池，以鹽名也。」地勢東西長南北窄，西高於東，南卑於北。環地四週，繞以圍牆，號曰禁垣，據云全長約達一萬七千餘丈，北開三門，曰東禁門，（育寶）中禁門（佑寶）西禁門（成寶）歷代修葺，以嚴守望，至明成化十年，塞東西二門，另於池北開中門以總出入。二十一年仍開東西二門，合中門共稱禁門者三，現仍因襲舊制云。

### 乙、畦地

池內畦地爲畦，以供曬鹽之用，據河東鹽法志，雍正間合中東西三塲共有鹽畦五百四十九號

，此次調查結果，河東三場共有鹽灘四十餘鋪，包括鹽畦千五百七十六，復據河東稽核分所本年春季報告共有 *Salt Basins* 一五七六，近年實行晒鹽者，僅用七百二十七，其餘八百四十九，因連年河東鹽銷路遲滯，業經先後停曬。設該分所所稱 *Salt Basins* 即每號鹽畦之意，則河東鹽在極盛時期，曾較雍正朝之產量，增加二又八倍也。

丙、鹽源

沿中條山之北麓，原有河一道，名曰黑河，實即鹽源也。三場各灘淺曬畦地，悉資於此。自乾隆二十二年黑河淤塞，鹽源涸廢，始創掘井取水之法，（參閱沿革章）現在每灘均有鹽井二三口，普通深度約達五六丈，多由土法開

掘，掘井時每易發現岩鹽，土人謂之鹽根（見分析表一）近因多用機器開井，則鹽根之發現，亦

一 表

鹽 根 之 分 析

Sodium chloride	NaCl	84.47
Sodium sulphate	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.93
Magnesium sulphate	MgSO <sub>4</sub>	0.52
Potassium sulphate	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.14
Calcium sulphate	CaSO <sub>4</sub>	3.34
Insoluble matters		7.13
Water		— 0.50
		100%03

Analyzed by N. Ogawa, Tsingtao,

屬絕無僅有也。據當地「老和尚」  
 井水所含鹽質，自西至東，逐漸增加。普通井水  
 每斤可出鹽六、七兩，最佳者出鹽十二兩云。「老和  
 尚」試驗滷水濃淡方法通常取水一斤，用火熬乾  
 ，放冷再秤所剩之固體物 Total Solid，此種試驗方法  
 ，除鹽質外，當然包括其他雜質，如水分，綠化鎂  
 ，硫酸鎂，硫酸鈣，硫酸鈉，等在內也。

鄉俗尊稱西鹽  
 技師為老和尚 云



第一圖 范林鹽井

表 二

河東東塢哇地「灘水」(?)之分析

	A		B	
	g per 100 g	g/l	g per 100 g	g/l
H <sub>2</sub> O				
NaCl	25.40	225.51	25.20	225.77
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.30	100.39	11.60	102.48
MgSO <sub>4</sub>	.19	1.68	—	—
MgCl <sub>2</sub>	—	—	.15	1.33
CaSO <sub>4</sub>	.05	.45	.05	.45
Insolubles	.04	.36	.04	.36
H <sub>2</sub> O	100.00	885.56	100.00	885.56
Total Solid at 115°C		349.44 g/l.		
Sp. g. at 18°C		1.225		

五



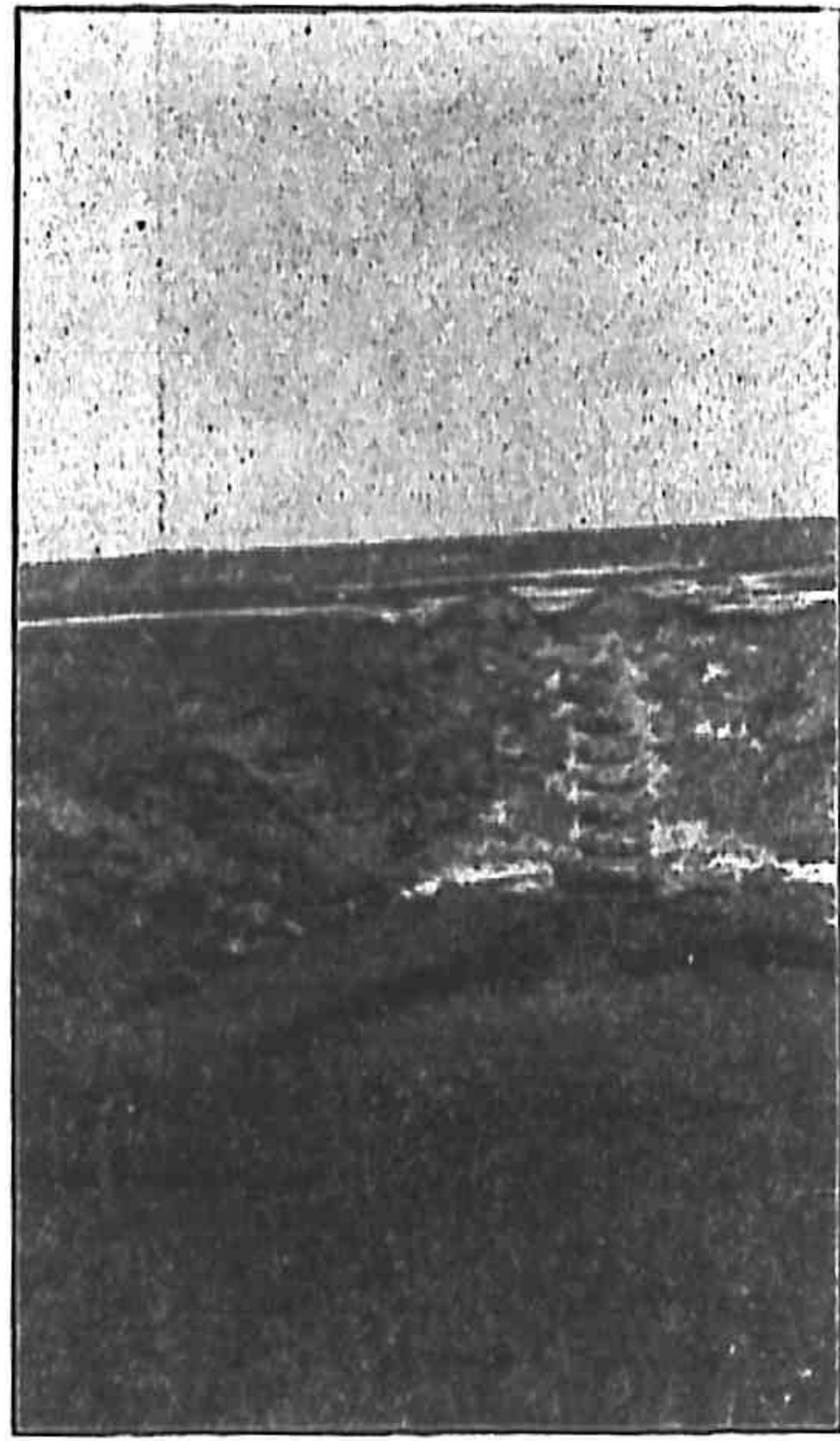
予等在東場范林採取水樣，(圖一)一種，比重在攝氏十五度為一·二六，據鹽人云該井水每斤亦不過出鹽六七兩，尚有較此濃厚者，可出鹽十餘兩云。惟以時間所限，所云含鹽較富之井水未能親自取樣，轉託稽核分所代辦，而採來樣品反較范林者比重為低(一·二二五)(見分析表二)或為灘內存水歟。茲經分析范林井水全固形物為41.802 g/l 或33.25% 以此計算每斤井水含固形物為5.2兩，其代採之水樣，全固形物為36.4421，以此計算 每斤水含全固形物，為29.61% 祇有4.8兩而已。茲更將東場井水與海水之比重，及其全固形物列表，以資比較。

	比重	全固形物
范林井水	一·二六〇〇	四一八·〇二/磅
東場灘水(?)	一·二二五〇	三四九·四四
海水	一·〇二五八	三五·〇〇

三、曬製一名種鹽其詳參閱河東鹽法志和治篇

考池鹽時代，法就池傍墾地為畦，畦闊約七八丈至十餘丈不等，長度則各隨其地之所極，畦內再界為數段(自四段以至七段不等)，每段設閘以司啓閉。二月一日畦工入池蓋庵，所以居治畦，淘溝，俟風日之便，引池水灌注畦地，曝曬成鹽。今則因黑河淤塞，鹽水自井內汲出，色黑味臭，有如腐蛋，蓋含有硫化物之明証。井水沿溝流入一大池，周約二百餘步，名曰海子

是否即鹽池 (圖二) 所以儲井水 即鹽水 者。當井水沿溝流動，道路所經，均呈黑色，乍睹頗與四川之別名未詳



第二圖：海子之一部示由底至畦地之層級

自流井之「黑水」相似，惟成分大不相同（見第七表）井水時現五色泡沫，驟睹之如肥皂泡，其狀略小，此固係含有機物，並鹽質多寡，變更其表面漲力所致，而鹽人即利用此點以定濃淡，蓋視其泡沫之聚散，及色澤之明晦，本其口傳心授

之秘密經驗，頗可推測井水之濃淡焉。

曬鹽時再用柳斗由海子逐層移注於畦之首段，

然井水是否必先經過海子，或直接注入畦之首段未詳，加甜水 即普通井水，沖淡攪勻

，始成曬鹽之滴水。至於加水多寡則純由「老和尚」視天時之寒暖，空氣之燥濕，風向之南北，

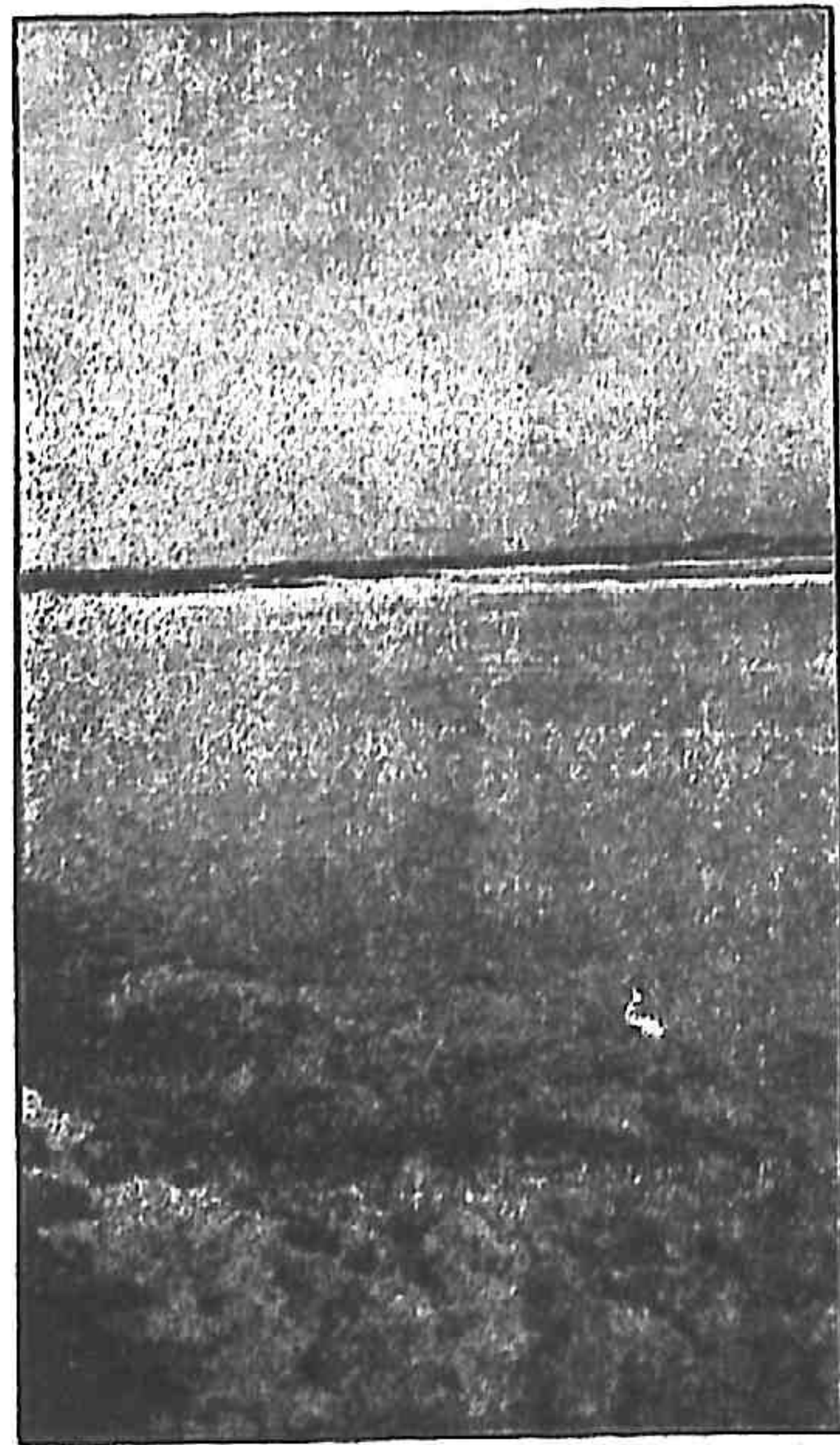
泡沫之聚散，及畦子之大小等，本其歷年經驗，斟酌而損益之，初無一定之標準也。蓋井水因壓

力關係新出鹽井時，多為過飽和溶液 *Supersaturated Solution* 其比重大率在 1.15 左右，觀其

濃度可知，此際若稍與鹽及芒硝並其他之微粒 *Seeds* 接觸，或遇溫度低降，則大部分鹽類極易因

# 河東寶藏

第七圖 天然芒硝



估計河東堆積之芒硝設  
以無水芒硝計算約有一  
百八十三萬七千餘噸之  
巨

第六圖 天然芒硝

南風之薰兮可以解吾民  
之愠兮南風之時兮可以

阜吾民之財兮 君曼



之結出。故井水在未澄清雜質以前，勢必用甜水沖淡，以減低其濃度，使不致與泥土雜質等同時結出也。

滴水在首段經過一二日再移注次段，此際滴水因所含之有機物，及其硫化物等逐漸養化。

Be Oxidized 已略呈赤色，然尚混濁，必再經三四等段，兼有經過六七段者，務使滴水澄清。據鹽人之經驗，滴水經過段數愈多，則出鹽愈佳，斯時若值細雨初晴，和風煦日，則成鹽顆粒獨大，色澤鮮明，俗稱之爲雨水鹽。夏日生鹽獨美者職是故也。

且河東曬鹽與風向尤有絕對關係，鹽法志云，「正南風正東風鹽成朝夕，西風北風則鹽花不淨，滿畦如沸稀粥，謂之「粥發」。蓋西風北風既不含水分，滷水蒸發勢必迅速，因之溫度陡降，鹽之結晶微細；芒硝復因溫度陡降，呈過飽和狀態，極易與食鹽同時結晶析出，致所成之鹽勢必如沸稀粥，色劣味苦，不堪食用矣。故曬鹽既須煦日，尤賴和風，帶水蒸氣之南風此所以大舜有南風之歌也。風和日照，則所成之鹽，味純粒大，淨潔而無硝。若不俟風日之便，則所成之鹽質味皆次矣。故「老尚和」者，本其傳流的曬鹽經驗，乘天時，因地利，占風課雨以調節滷水之濃淡，及畦地內滷水之深淺者，皆所以求避免粥發也。

綜觀河東曬鹽手續，鹽畦之構造，及鹽滷之成分，（分析表二七）互相印証，略可明瞭河東曬鹽之要點及硝板之成因也。

#### 甲、曬鹽之要點

在成鹽之前，必先淨滷，至其製滷之大要，又須先加水沖淡，使其在實行養化，澄清去硝，工作進行之際，食鹽不致同時結出，視其鹽池必畧數段，使滷水注段流動，其用意蓋不外增加滷水與空氣接觸之面積，及受熱之機會，使所含之有機物，或硫化物能充分養化，與泥土逐漸下沉，其較輕之浮遊膠性物體，Colloidal Suspension 更須依賴陽光，曬至適宜溫度，經過相當時間，始能團結，Coagulation 而下降。

## 乙、硝板上之成因

至於涵內所含之芒硝，在經過逐段畦地時，因風向之變遷，晝夜氣溫之不同，陽曆五月間最高溫度可達三五度，最低溫度有時降至一六度，結成十水芒硝，附着畦底，冬季嚴寒結出愈盛，其產量較多，而用途甚少，取去均窮於處理，只好碾填畦內，故日積月累，層級愈厚，俗呼硝板，此即成因。河東習俗即在硝板上曬鹽。蓋自有畦曬法以來即有「水蓄硝板」板上生花鹽類自呈見河東鹽志之現象，其由來久矣。

## 四、硝板上曬鹽之特點

三  
河東鹽之分析  
Common Salt of Ho=Tung,

	新鹽 1933.	老鹽 1928.
NaCl	92.97%	95.48%
MgSO <sub>4</sub>	2.69	1.24
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.88	1.92
Ca SO <sub>4</sub>	trace	—
Insolubles	0.45	0.82
Water	1.97	0.48
	99.96	99.94

在硝板上曬鹽，既有上述悠久歷史，且所成之鹽，其 $\text{NaCl}$ 含量多有達百分九十以上者（見分析表三），復因硝板作底，平坦無泥，所成之鹽結晶堅實，粒大色白，間有比海鹽之 $\text{NaCl}$ 成分高者，此係在硝板上曬鹽獨俱之特點，不容忽視者。夫在硝板上曬鹽，以恆情度之，成鹽含硝必富，然經分析河東鹽樣（第三表）民國二十二年之新鹽， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量為一·八八，十七年曬製之老鹽 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量亦不過一·九

二%。

也。  
河東鹽結晶粒大而實，在學理方面尤饒研究之興趣，試觀下列之事實，或可證明其重要性也。

按長蘆曬鹽之經驗，必老灘出鹽成分始高，鹽粒結晶乃大而實，按成分之高低與結晶之實散，有密堅實，其空隙始少，空隙少，吸收雜質之面積亦因之減少，鹽分乃高。故欲食鹽成分增高，必設法令其結晶粒大而實，蓋無疑義。考其致此之由，自然須先研究各種未知之因數、Various Unknown Factors 始有解釋之根據。塘沽新舊灘底，曾經本社加以分析，老灘底含

CaSO<sub>4</sub> 獨多，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或為因數之一，未可知也。

又如海鹽含 MgCl<sub>2</sub> 恒高，因之易吸收多量水分，而鹽分降低（見分析表四）然欲減少以上諸弊，從來皆用少量白礬 K<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O 或滿俺 MnSO<sub>4</sub> 等，以為結晶之助成劑，使其結晶堅實，藉以減低雜質之含量。此亦與 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 有關。

又東京杉林製鍊所出品，製鹽用之滿俺，曾經分析，大部分為硫酸化物。據其說明，晒鹽時略加少許

	四 塘沽鹽	
	A 普通晒鹽	B 所加“滿俺”成之鹽
NaCl	88.73	96.89
MgSO <sub>4</sub>	.61	.03
MgCl <sub>2</sub>	1.21	.17
CaSO <sub>4</sub>	.41	.57
Insolubles	.82	.33
Water	7.24	2.01

B. 為永利製鹼廠化學室分析之結果

，為結晶之助成劑，所成之食鹽其純度可達九十三至九十五%。據久大精鹽公司技師唐漢三周康鵬二先生之實地試驗，加該製鍊所出品之「滿俺」所成之鹽，純度實增（見分析表四）。

。此為白礬滿俺助成劑之變形物，亦即與 $\text{CaSO}_4$ 有關無疑也。觀以上各例， $\text{CaSO}_4$ 對於鹽之結晶，以有極密切之關係，至河東鹽之粒大色白，除氣溫，風向乾濕，濃淡……等因數外， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中之 $\text{CaSO}_4$ 是否為因數之一，急應加以研究者也。

### 五、芒硝之儲量

河東產鹽所出之芒硝，土人因外表形狀之不同，名之為硝板，硝麵，硝土，以資區別。據調

表 五  
河東芒硝之分析

	Original	Calculated on dry basis.
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	57.85	81.87
$\text{MgSO}_4$	10.32	14.59
NaCl	1.85	2.64
$\text{CaSO}_4$	.14	.23
Insolubles	.46	.65
Water	29.31	—

表 六  
河東芒硝麵之分析

	Analyzed	Calculated
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	89.65	93.85
$\text{MgSO}_4$	3.22	3.35
$\text{CaSO}_4$	.44	.46
NaCl	.88	.92
Insolubles	1.34	1.42
Water	4.51	—

查知滷水內所含之芒硝，因濃度及氣溫之變遷，結出之「芒硝」附着畦底，日積月累，積層極厚，是即硝板；冬季畦水內結出之十水芒硝，經過長期間之自然風化 Efflorescence，所成之粉狀無水芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。



，名爲硝麵；畦傍路側之硝麵加雜泥土者，謂之硝土，故三者其名稱雖異，其實爲  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  則一也，不過有純有不純而已。（見分析表五六）據河東鹽務稽核分所之報告，各畦地所積之硝板，厚薄殊不一致，由二—三呎至八—九呎厚不等，平均估計約爲五呎。惜此次調查，在河東留日無多，未能在東西中三場逐一查看，復因硝層堅固如石，所搗之手搖鑽孔器不能深入，以致硝板深度，未能實行測量。故芒硝儲量在未實行打鑽探厚薄以前，惟恃估計之一法耳。幸赴東場調查時，正值鹽人修理畦地，得藉以視硝板層級之狀。據鹽人云，畦地必在冬季修理鋪平，以防晒鹽時漏水。法在畦地邊緣掘一深坑，令硝層內所儲積之滷水總滙於該坑內，（如圖三四）坑掘深淺，視硝層內積滷之深淺爲定（圖三所掘之坑已達四尺餘深，圖四之坑已達五尺，然其坑底固仍爲極堅實之硝板，）坑內滷水深沒脛，工人多站在坑內較高處之硝塊上工作，觀圖四之硝層與人身之比例，蓋可想像其深度也。至所積之



第三圖：畦地硝板層積之狀況



第五圖： 修理畦地



第四圖： 修理硝板，坑內油深沒  
脛工人在高處工作情形

滷水時時用木斗移出（圖五）俟滷水淘盡，再將硝板修平，以備晒鹽之用。據鹽人歷年修理畦地之經驗，大致偏西北者硝層較厚，東南漸薄，最薄者不過二三尺，最厚者恒達十餘尺云。証以調查所得，每畦硝層平均以五尺計算，尙非虛構也。

茲將估計算法列下：

現在鹽畦之畦子 = 727

未鹽畦之畦子 = 849

共計畦子 1576

1576畦子之全面積 = 20,584,697.00方尺

1576畦子內所積芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )之體積

= 20,584,697 × 5立方呎 = 102,923,485立方呎

1576哩子內所積芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )之重量 =  $102,923,485 \times 62.5 \times 1.45$  磅

$$= \frac{102,923,485 \times 62.5 \times 1.45}{2,240} \text{ 噸}$$

$$= 4,168,401.15 \text{ 噸}$$

1576哩子內所積無水芒硝 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

$$= 4,168,401.15 \times .4409 \text{ 噸}$$

$$= 1,837,847.56 \text{ 噸}$$

由上式推算所有河東鹽畦內硝板，若完全取出製成無水芒硝，應得一八三七八四七·五六噸，惟硝板內尚含有其他雜質如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、泥土等（分析表五）及硝板本身空洞不少，並製無水芒硝時，亦略有消耗，總之即折半計算，尙可得九一八九三二·七八噸無水芒硝也。

硝鹽各鹽畦均有，堆集如小阜高低不一，遠望之如積雪，因無正常用途，鹽人對之多不重視，除私販用以磨雜食鹽外，幾任其風雨侵蝕，自然增減而已。據當地人云，每當風季，彌滿天空，隨風飄舞，散布之廣，恒達數十里以外，附近農田多芒硝，植物不育，大半因此，若遇雨則被水消溶仍爲滴水，故若不設法利用（見利用），任其循環，鹽政農田勢必兩受其害。至硝鹽儲量究有若干，因其散漫異常，無法估計，必須相當時日在三場內按推計算，始可略得較確之數目。

觀上述硝磺儲量之估計有九一八九二三·七八噸之多，似應充分利用製成無水芒硝，純鹼，硫化鹼，苛性鹼……等有用物品，行銷全國，以杜漏卮。然揆之事實，前途困難正多，殊非似吾人所設想之簡單也。緣鹽人習慣，必在硝板上晒鹽，成鹽乃佳，此係其歷代相傳沿用之法，非能朝夕改者。故雖有如許硝板，對於晒法不謀根本上澈底之變更，則硝板終於無法利用。在運城時間曾有人集資創辦工廠，利用河東硝板以 *Le Blanc* 法製鹼者，旋因鹽戶反對致虧本而罷，前車固可鑑也。

## 六、交通運輸及無水芒硝之價值

河東交通在同蒲路 山大同至蒲州 未通車以前，陸路惟恃汽車，手車，水路惟恃黃河民船以利運輸。故一遇天時陰雨，道路泥濘，汽車，手車，均失効力，交通斷絕，運輸停頓，數日或數十日尋常事也。河運亦受天時限制，蓋自春至秋，雖均可行船，然水勢大小極不一致，必秋季水勢始穩，由夏曆八月中旬，至九月底爲河路運輸最好時期，十月以後水勢漸低，每船祇能裝三分之二貨物，不能滿載，至大雪以前即停航也。茲將運城至各地每百斤貨物運費分別述之如下

一、由運城至潼關 由此可達陝西河南

運城至風陵渡

一·五〇

風陵渡至潼關

〇·二〇

調查河東鹽產及天然芒硝報告

上下脚

〇・二〇  
一・九〇

共計

二、由運城至黃河橋或汜水 黃河橋搭平漢車  
汜水搭隴海車

運城至茅津渡

〇・七〇

茅津渡至黃河橋或汜水

一・九〇

上下脚

〇・二〇

共計

二・八〇

三、由運城至洛口 由此可接平浦路

運城至茅津渡

〇・七〇

茅津渡至洛口

二・八〇

上下等零用

〇・二〇

共計

三・七〇

國貨無水芒硝就所知者，只有漢沽渤海化學公司製造以供給耀華玻璃廠為製板玻璃之原料，  
每噸市價約七十二元左右。

七、討論

### 甲、改良曬法及每年凍製芒硝量

河東鹽在硝板上晒製，成分頗高，（分析表三）且有其利用科學原理之特點，若專就製鹽方面而論，本無改善之必要，然因晒鹽所用硝板，僅上面一層，而歷代積壓之巨量芒硝，因此竟不能開發利用，貨棄於地，未免可惜。再觀范林井水分析（第七表）可知河東鹽水含硝極富，無水芒硝含量每呷 Lit. 竟達一四八·五九，若算成十水芒硝，應為三三七·九，故河東鹽水在未晒鹽之前，似應利用秋冬春三季之氣溫降低，令所含芒硝先行結出，風化成粉，匯集一處以供應用。出硝後所得淨滷，用以晒鹽。至其種種手續似應參考長蘆晒鹽成法，斟酌河東晒鹽情形，而研究其適宜晒法，提倡鹽人於春秋冬三季製硝，製硝即所以淨滷不用硝板晒鹽，同時政府更宜澈底獎勵工業應用，以推廣芒硝之出路。如此在未利用硝板以前，既不致再行增厚，而每年所出之芒硝，復有其正當用途。不然芒硝既無出路可尋，惟有在滷水內循環，終須依其自然環境之變遷而結出，徒使畦地硝板歷年增厚，變成廢物而已。至歷代積存之硝板，恐必俟鹽人對於海鹽晒法學習成熟，深知不用硝板亦可成鹽，則畦內硝板無用，始肯轉讓於人，作為工業原料。蓋鹽人對於硝板重視之原因，惟在無硝板不會晒鹽，故硝板幾為鹽人第二生命。今有法焉，不用硝板，晒鹽反佳，每年並可得多量芒硝出售，鹽人有利，何樂不為。要在執政者改良有法，處置得當，更從中獎勵而培植之，則改良晒法，未始非增進河東鹽質及利用歷代積存硝板之一先決問題也。

茲按范林井水分析結果(第七表)及河東近年產鹽數量計算每年應產無水芒硝數目如下：

分析結果

NaCl	254.23
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	138.18
MgSO <sub>4</sub>	8.73

井水內含硫酸鎂，一遇低溫，即與綠化鈉起化學變化，而結出芒硝其方式如下：



故當冬季製硝時，其井水成分應以下列成分為標準，

NaCl	245.67
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	148.59
MgCl <sub>2</sub>	6.90

第七圖 鹽堆



復據調查河東產鹽，民國十八年為五千明(每明三萬斤)，民國二十二年約為二千五百明，茲以民國二十二年產鹽數目為準，應出無水芒硝量，計算如下：

$$245.67 : 148.59 = \frac{2,500 \times 30,000}{1680} : x$$

$$x = 27,592 \text{ 噸無水芒硝}$$

就上數目字而論，如每年在春秋冬三季，利用氣候低溫，凍製芒硝，則產量頗有可觀，即以計算量之半數代表出產量，每年尙產一三七九六噸無水芒硝，故暫時不動用硝板，已可維持一小工業原料之需也。

茲更就范林井水溶液之濃度，及溶液內所含  $\text{NaCl}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之數量，研究其因溫度之變遷，而結出芒硝之狀態。

(一) 按照范林井水在  $25^{\circ}\text{C}$  溫度分析之結果 該井水初自井內汲出，並無結晶分離，嗣經長時間之擱置，及受外界

表 七

范林井水之分析，附自流井黑水

	A.		B.		川 自 流 井 黑 水 g/l
	g. per 100 H <sub>2</sub> O	g/l	g. per 100 H <sub>2</sub> O	g. per 100 g/l	
NaCl	31.90	254.23	29.40	245.67	254.35
CaCl <sub>2</sub>	—	—	—	—	6.93
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.50	138.18	17.80	148.59	—
MgSO <sub>4</sub>	1.37	8.73	—	—	—
Mg cl <sub>2</sub>	—	—	.83	6.90	3.42
CaSO <sub>4</sub>	.09	.78	.09	.78	2.74
CaHCO <sub>3</sub>	—	—	—	—	1.19
H <sub>2</sub> O	100	836.98	100	836.98	
Total Solid at 115° c	418.02 g/l.				
Sp. gr.			1.255 at 18°c		1.1775 at 22°c

永利製鹼廠化驗室分析者



溫度氣壓之變遷，樣品到本社時，業有一部分芒硝分出，分析時曾將該樣瓶密閉，在 50° 恒溫槽內振蕩之，俟全溶後，始取樣分析者，結果計算每 100 克清水內含 NaCl 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之克數，此即為范林井水在一定環境之下 (Under Certain Condition) 飽和溶液之平衡，計算法如下：

水	氯化鈉	硫酸鈉
H <sub>2</sub> O	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
831克	246克	149克
故100克	29.4克	17.8克

設不計其他雜質，如 MgCl<sub>2</sub> 不溶物等，則該井水成分濃度，在一定溫度時 25°C，每百克淨水內，可視為含有 NaCl = 29.4克，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 17.8克。 (一) 又鹽類在溶液內，如氣壓相同，常因溫度之變遷，保持其不同量之平衡，茲將關於 NaCl 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 兩鹽在不同溫度時，其飽和溶液之平衡狀態，分別錄出 (見表八)

(11) 並將 0°C 及 25°C 時 NaCl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 兩鹽類及

表 八

Composition of Solutions Saturated with NaCl & Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in gms per 100 gms. of Water

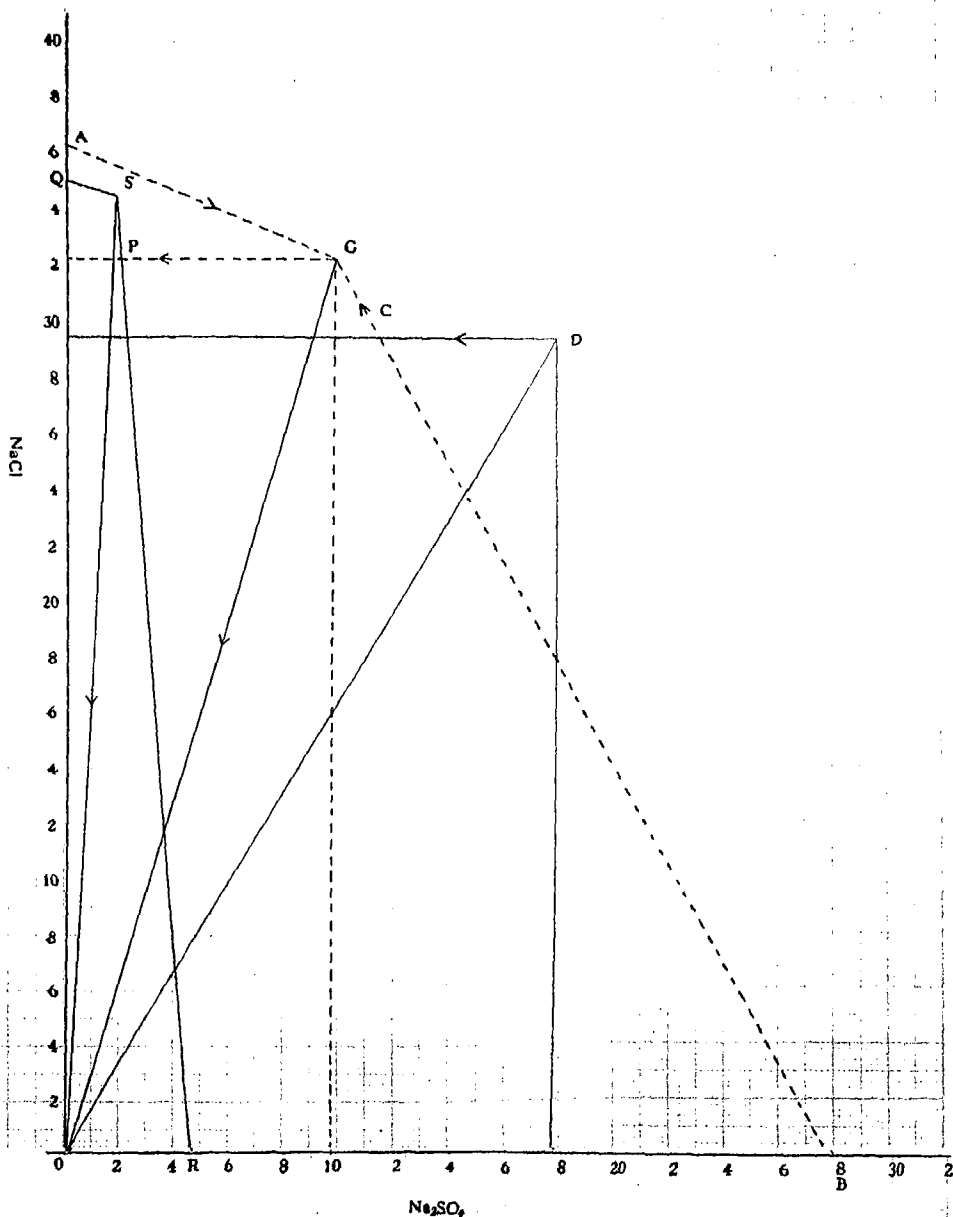
Tempt.	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl & Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Solid phase
a 0°C	34.95	4.62	34.48	1.70	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O
b 20°C	36.00	19.50	31.80	11.00	" "
a 25°C	35.63 (36.12) <sup>a</sup>	27.93	32.16	9.81	" "
b 35°C	36.30	50.70	33.60	9.20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
a 50°C	36.50	44.84	33.70	7.34	"
a 75°C	37.75	43.41	35.46	6.67	"
a 100°C	39.40	41.68	36.56	6.41	"

- a. I. Ind. Eng.Chem. Blasdale. 10, 344(1918)  
 b. Searles Lake, Brines., Teeple 66-68  
 \* Solubilities of Inorganic & Organic Compounds, Seidell.

# 第九圖

Saturation diagram for solutions of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1. 實線代表 0°C 時 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O 溶液濃度之關係
2. 虛線代表 25°C 時 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O 溶液濃度之關係
3. 紅線代表 25°C 時 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O 范林井水溶液濃度之關係



范林井水飽和溶液平衡之關係用曲線製成圖表，按第九圖推測，亦可窺知范林井水所含芒硝已呈過飽和狀態，極易析出也。

第九圖中黑色實線代表0°C

圖中黑色虛線代表25°C } 時 NaCl 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gms 數溶解在100 gms 水內所成之溶液之平衡關係

25°C	0°C	時	代表	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	在 100 gms. 水內之溶解度
OB	OR			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	在 100 gms. 水內之溶解度
OA	OQ		"	NaCl	在 100 gms. 水內之溶解度
AC	QS		"	NaCl	溶解度與 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 遞加之關係
BC	RS		"	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	溶解度與 NaCl 遞加之關係
C	S		"	NaCl	及 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 兩鹽之飽和平衡

今試以紅色線代表范林井水所含 NaCl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (假定其亦為 25°C) 兩鹽之濃度關係，其交點 D 即表明兩鹽在井水內所溶解之多寡。按 NaCl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 兩鹽溶解於水，在 25°C 時之飽和平衡關係，其溶解之交點 D，應與圖中 G 點相和。今 D 點在 BC 線以外，則范林井水，所含芒硝，已呈過飽和狀態無疑，故此時外界略有變動，如 Seeding effects 等，芒硝極易因之結出，換言之即 D 點應沿 OB 平行前進，至 G 點乃止。俟至 G 點以後，NaCl 仍呈未飽和溶液 Unsaturated Solution 而 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 仍呈飽和狀態，故此際蒸發使溶液濃縮，則液內所含 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 將沿 GC 線單獨結出，至 C 點為止。如再繼續蒸發，則 NaCl 與 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 將沿 CO 線之比例同

時結出矣。故河東井水出硝，在春秋兩季，只能達到圖中C點相近數。如再欲出硝，應利用冬季零度或零下低溫，使C不沿CO下降，而與OB平行，以達P點，則一大部分芒硝又可因之結出。至P點之後，雖仍可利用蒸發，使P點沿PS前進結出一小部分芒硝。然通常至P點時，井水所含芒硝，已為量無幾，不必再出芒硝，即可用以晒鹽也。

據<sup>(4)</sup>美國地質調查所研究天然所成之鹽類溶液之溶解度，其結論，以為芒硝之分離以冷結法為最適宜。然欲十分明瞭分離時之狀態，及其可能性，又須藉助於<sup>(5)</sup>相律之圖解 Phase Rule Diagram以研究應分離之鹽類，在水溶液內與其他鹽類，因溫度之不同，所生成之平衡關係也。

## 乙、芒硝之用途

芒硝之用途極廣，茲擇要分述如下：

(一) 玻璃原料 (二) 紙漿原料 (三) 硫化鈉 (四) 水玻璃 (五) 鹼灰 (六) 燒鹼 (七) 郡青 (八) 揉皮 (九) 染色之媒介 (十) 醫藥 (十一) 其他如海波硫酸鋇鈉明礬及由鈣鹽製成同樣之鈉鹽等

用無水芒硝製造<sup>(6)</sup>板玻璃硫化鈉<sup>(7)</sup>水玻璃<sup>(7)</sup>鹼灰<sup>(7)</sup>郡青<sup>(9)</sup>及其他由鈣鹽製鈉鹽諸法，均有專書可供參考，不另贅述。茲擇對於研究方面饒有興趣者，略錄數則，以供參考。

## (一) 芒硝之電解

芒硝可利用普通電解食鹽法電解，生成 NaOH 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。據 (1) 愛氏及福氏 (Atwell & Fuwa) 之研究，電解芒硝，所得之 NaOH，其成本與電解食鹽所生成者兩相比較，前者尙屬有利，惟所得硫酸濃度太低，且有一部分芒硝不易除去，是其缺點。

### (二) 芒硝之加壓苛化

芒硝溶液用石灰乳直接苛化 Causticisation 按化學公式  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4$  有生成 NaOH 及 CaSO<sub>4</sub> 之可能，惟效率極低，無足工業應用。據 Tassie du Motry (8) 氏試驗芒硝溶液用石灰乳苛化，如加至二〇大汽壓力，則 73-80% 芒硝可被苛化而成 NaOH 27%。

### (11) 用 (2) Leblanc 法製燒鹼 NaOH

考芒硝大種用途爲 Leblanc 法製鹼 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 之原料，自鏡法 Ammonia Soda Process or Solvay Process 代興，所出之鹼，質既純潔，價尤便宜，堪稱物美價廉，故 Leblanc 鹼灰難與競爭，自不得不另尋途徑，以謀生存，現在 Leblanc 鹼廠大部分均用芒硝直接製造 NaOH 以代鹼灰，蓋 NaOH 用途既廣（如胰皂脂肪等工業）且用 Leblanc 母液 Black Liquor 直接苛化，實較用鏡法之固體鹼灰手續簡便，製本低廉，蓋用固體鹼灰製造 NaOH，必先將固體製成溶液，始能加石灰苛化也。

### 八、結語

綜觀上述諸事實，如河東每年凍製芒硝，其產量頗足供給一般小工業原料之用。惜因交通不便運費昂貴，即芒硝原料不計值，所製成之無水芒硝，亦不能與國貨或舶來品相競。

按運城至洛口一段，為運費

中最廉者，每百斤貨物尚須三·七元，故專就運費一項而論，每噸無水芒硝已達六二·二元矣，固

貨現在市價為七二·〇〇元，則所餘不足一〇·〇〇元何能包括硝價鐵路運輸，及營業等費。

故照現在情勢而論，芒硝

實無運銷外埠之可能，如就地設廠，製成工業用品，行銷山陝豫附近三省，使交通不便，運費昂貴之區，足以自給，外貨運來，當然不能與本地產品相競，是或提倡利用芒硝之一道。觀該三省普通家庭工業，以織染胰皂等廠為最多，如就地設廠，又以硫化鈉燒鹼二者，簡而易行

所需原料除芒硝，

傳水，煤，石灰石，同蒲車通，均不成問題也。

較有希望。蓋一為染青之媒介，一為製皂之主要原料也。

## References

1. Ind. Eng. Chem. 15, 617 (1923)
2. Ber., V., P. 741
3. Blasdale, J. Ind. Eng. Chem. 10, 344
4. Hydrochloric acid and sodium sulphate, Laury, 33(1927); United States Geological Survey Bulletin No. 717.
5. Phase Bule and its Applications, Findlay; Equilibria in Saturated Solutions, Blasdale; Searless Lake Brine, Teeple, Part II Equilibria Data and Diagrams.
6. A Text Book of Glass Technology, Hodkin and Cousen 1925, p. 87-9
7. Industrial Chemistry Vol. I and II
8. Hydrochloric acid and Salt Cake A. C. Cumming 1923. p. 29
9. Treatise on General Industrial Chemistry, Molinari, Vol I. Inorgan p. 601-603.
10. 河東鹽法志
11. 中國鹽政史, 左樹珍

#44

448032