

我国海水化学资源综合利用技术研究与开发

THE RESEARCH AND DEVELOPMENT OF SEAWATER
CHEMICAL RESOURCES IN CHINA周仲怀¹ 王建华² 于银亭¹ 徐丽君¹于廷芳³ 王继芳³ 殷 丽³⁽¹⁾ 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)⁽²⁾ 青岛教育学院 青岛 266071)⁽³⁾ 山东海洋技术开发中心 青岛 266071)

编者按语 本刊从本期起将陆续刊登由我国海水资源化学家周仲怀研究员等撰写的关于海水化学资源综合利用系列文章。本着学术讨论自由的原则,作者依据多年的研究、开发和管理经验,系统地论述了我国海水化学资源综合利用技术研究、开发现状和发展前景,对溴、镁、钾的提取技术研究与开发及海水制盐工艺改革等重要问题,提出了独到的见解,为海水化学资源综合利用技术的研究与开发提供了不可多得的科学依据,对从事海洋化工、海水制盐工业的科技和管理人员或许具有重要的参考价值。同时,还希望此文的刊出有助于激活学者和业者对这一问题的讨论,使科学得到进步,产业得到发展。

在海水化学资源开发中,海水制盐历史最久。20世纪以来,尽管海水中元素总量很大,但相对浓度较小,从中提取出来,并达到产业化的难度很大,然而工业发达国家还是使海水提镁和溴实现了工业化生产,并且取得了较好的经济效益。近60a来对沿海各国根据具体情况,在广度和深度上对海水化学资源进行不同程度的研究和开发,至今已被世界各国公认为是21世纪高技术研究领域之一。

为了更好、更快地开展我国海水化学资源综合利用技术研究与开发,遵循“百家争鸣”的方针,作一较全面的论述。

1 我国海水化学资源综合利用技术研究与开发现状

我国海水化学资源的利用在建国前很长时间制盐规模均较小,大规模生产盐(原盐)是在建国以后,

尤其是我国莱州湾沿岸发现巨大的地下浓缩海水后,海水制盐年产量大幅度上升,仅山东的年产量就约占全国海盐总产量的1/3多。至今,莱州湾沿岸地区已成为我国重要的制盐和盐化工生产基地。盐产量的大幅度增加,同时也产生了大量的苦卤。按1t盐产生约 0.8m^3 苦卤计,1993~1995年平均约产生 $1.600 \times 10^4\text{m}^3$ 苦卤。大量苦卤的产生一方面给环境带来了严重影响,成为一个巨大的污染源,另一方面,苦卤又高度浓集了许多有用的化学成分,但没有积极加以利用,大部分被排放掉了,这又是资源浪费的问题。如何解决苦卤的处理,已成为盐业和盐化工发展中的一个老大难问题。从我国的实际情况看,只有从资源综合利用的角度来考虑,才是最有效的解决办法。因此,在相当一段时间内,我国现在海水化学资源综合利用主要任务就是要解决苦卤化学资源综合利用,

中国科学院海洋研究所调查研究报告第3100号。
收稿日期:1996年6月17日

也是本文重点论述的内容。苦卤化学资源综合利用直至 80 年代中期,仍然是以氯化钾、溴素和氯化镁等产品为主。此后,由于莱州湾沿岸地区大量地下浓缩海水的开发,我国溴素产量大幅度增加,1995 年溴素产量超过 30 000t,已进入世界产溴大国。随着溴素生产的发展,溴系产品得到了较快的发展,目前品种已达 30 种。1993 年以来还开发了硫酸钾产品,我国已有河北大清河盐场、天津汉沽盐场和山东海洋化工集团总公司生产能力均达到万吨级。镁系产品开发方面,一直是以低值的氯化镁为主,在苦卤化学资源开发方面,镁系产品的开发是最为薄弱的环节。因此,从总的方面来说,苦卤化学资源开发形成的产品品种数量不多,系列化程度不高,技术也不够先进,目前大多数溴系和镁系产品的开发均处于研究和试验中,距离苦卤化学资源综合利用的要求还相差甚远,苦卤化学资源综合利用究竟还存在什么问题,值得我们作进一步探讨。

2 苦卤化学资源综合利用技术研究与开发中的问题

2.1 对苦卤化学资源综合利用技术研究与开发的认识还不一致。对此问题的认识历来就存在不同的看法。众所周知,苦卤中含量最高的是镁(除氯化钠外),平均浓度约 60g/L(31 °Be'),这几年平均按产生 $1.600 \times 10^4 \text{ m}^3$ 苦卤计,每年产生约 $100 \times 10^4 \text{ t}$ 镁;其次是钾,平均浓度约 13g/L,每年产生约 200 000t 钾;第三是溴,平均浓度约 5g/L,每年约产生 80 000t 溴(除去直接从地下浓缩海水生产的,实际上每年只有约 50 000t);其余均为微量元素。根据多年来苦卤化学资源综合利用发展的实际情况,大致有以下几种认识和做法:一种是仍以氯化钾为主的工艺路线;第二种是以硫酸钾为主的工艺路线,这是试图改变氯化钾长期亏损的新的工艺路线;第三是氯化钾与硫酸钾相配合的工艺路线;第四是以溴、镁为主的工艺路线。总的来说是以钾为主与以溴、镁为主的两大工艺路线。如何更加合理地解决这些问题,确实是需要认真考虑的。

2.2 由于钾存在着理化性质较特殊,钾、钠分离较困难及钾肥价格受限等问题,要制得成本较低和较好的经济效益的氯化钾或硫酸钾是很困难的。国际上 60 余年来的研究和试验历史已得到了充分的证明,国内也有 20 余年的研究经验,而且还进行过国家攻关及有过 70 年代建立海水提取氯化钾中试厂未成功的经验。因此,要使海水(含苦卤)提钾取得真正的突破,

特别是经济效益上的突破,任务艰巨。例如:目前利用苦卤生产硫酸钾,还必须在苦卤中外加入 0.8~1.0t 氯化钾/t 硫酸钾,或者想利用海水中的氯化钾以弥补苦卤中氯化钾的不足,凡此种种,均是增加硫酸钾生产成本的因素,在短期内想得到经济效益是较困难的,而且还有几十年来氯化钾生产长期亏损的深刻教训。归根到底,关键的问题还是应用基础研究不够。不管是用离子交换法,还是用复分解转化法,在技术和工艺方面都还有大量的基础工作要做。

在溴系和镁系产品开发中同样也存在应用基础研究不够的问题。特别是高附加值的镁系产品开发基础技术尤为缺乏。

2.3 溴系产品的开发尽管近年来较为重视,但与国外相比,在品种数量和质量方面仍存在着不小的差距,形成产品的创新技术基本上是空白。溴素与溴系产品的开发技术与国外相比,基本上是处于“跟”的水平,还谈不上“赶与超”。从我国的实际情况看,除了工业基础和经济发展水平不如国外发达国家,有关的法规也不完善或尚未建立,如缺乏完善的阻燃法规,无疑影响到溴系阻燃剂的发展。因此,如何能使溴系产品的开发既能满足我国的需要,又能进入国际市场,这是溴系产品开发中需要认真研究的问题。另外,溴系产品的系列化、规格化和专用化与国外相比也相差甚远。

2.4 苦卤中镁系产品的开发存在的问题最突出,镁资源的开发已成为苦卤化学资源综合利用技术研究与开发中最薄弱的环节。而要彻底解决苦卤化学资源的综合利用,其关键就是如何解决镁的利用问题。长期以来,镁系产品的开发一直是氯化镁为主,而且它又是一个低值产品,经济效益低。镁系产品的开发停留在低水平的主要原因是对其在苦卤化学资源综合利用中的作用认识不足,投入不够,致使我国镁系产品的开发与国外的差距越来越大。国外不但镁系产品种类多,如美国就有近 60 种,日本也有几十种,而且有些产品的产量在几十万 t 左右。不但有大众化产品,而且有不少是高附加值产品,有较明显的经济效益,而我国在这些方面却远远赶不上。我国在镁系产品开发方面还存在一个问题表现在对陆地镁矿资源和海水(主要是苦卤)镁资源开发利用上的不同看法,主要是厚陆薄海,致使几十年来苦卤镁资源的开发主要还是停留在氯化镁这个产品上(关于陆地镁矿资源与海水(含苦卤)镁资源开发的关系问题将另文评述)。几十年来传统的苦卤化学资源综合利用没有得到彻底的改造,其中关键之一就是苦卤中的氯化镁如何转化为高附加值产品,以提高经济效益。

3 如何进行苦卤化学资源综合利用技术研究及开发

如何进行苦卤化学资源综合利用技术研究和开发,是多年来有争论的一个问题,实际上这也是一个正常现象。但是,我们必须正视的一个问题,就是应该对几十年来苦卤化学资源综合利用的情况进行实事求是的总结,根据国内外市场的发展情况,提出我国苦卤化学资源综合利用比较正确的意见,少走弯路。为此,提出如下几点意见,供参考。

3.1 我国溴素产量虽已进入产溴大国,但从苦卤中生产的溴仅约占 20%,“九五”期间苦卤中的产溴量预计也不会有大的增加。从我国目前的实际情况看,供求基本持平(除有特殊要求的超高纯溴素需进口外)。尽管国外在溴系产品方面今后会有较大的发展,但由于我国的实际情况,溴系产品的开发在“九五”期间预计不会有很大发展。由于溴系产品大都属于精细化工产品,具有投资小、产量不大和经济效益明显等特点,尤其是在山东莱州湾沿岸地区发展溴系产品更具有独特的优点。因此,尽管苦卤中的产溴量并不大,但从全局考虑,发展溴系产品还有一定的市场潜力,故“九五”期间应继续作为重点,加强创新技术和技术储备研究,并向广度和深度方向发展。为适应市场需要,还应加强系列产品的开发。

3.2 根据几十年来苦卤化学资源综合利用技术研究和生产的经验及国内外多年来市场需求和发展情况,同时也考虑到镁系产品开发技术的薄弱性及有利于积极促进苦卤中钾的开发,“九五”期间要加强镁系产品的开发。我国在镁系产品开发技术方面,一直是处于低水平的发展阶段,高新技术和产品寥寥无几。而国外在镁系产品开发方面,不但有量大面广和多品种的高附加值产品,而且从 80 年代以来,镁系产品的开发已向高技术发展,已进入尖端材料科学领域。它可以制成高纯、高强度、高阻燃、耐高温腐蚀、耐热、耐高温绝缘材料、耐高温光学材料、照明材料、磁性材料(磁流体发电)、反应堆材料、精细陶瓷材料及电子材料(含半导体材料)等各种材料,充分表现了镁系物经特殊加工和处理后,具有优良的特殊性能,是高科技产品,附加值高、应用面广,非常有发展前途。这样一种有广阔发展前途的产品,并没有引起我国有关方面的充分重视,应用基础技术研究的积累极为薄弱,使开发受到严重影响。国外如日本在镁系功能性材料开发方面,已在许多领域得到了应用和发展,并

得到了非常明显的高附加值。仅 1994 年销售的超高纯烧结氧化镁(纯度为 99.9%)就已获数亿元。我国少数高纯氧化镁产品每吨价也很可观,最高可达几万~十几万元。仅从形成的少数高科技镁系产品来看,就足以看出高附加值镁系产品体现出来的巨大吸引力。从目前来看,在高纯度等特殊性能的镁系物开发研究方面,大约落后于国外 10~20 余年,必须迎头赶上和超过世界水平。

以上所述是从高附加值和高经济效益的镁系产品来说的,而要彻底解决苦卤的处理问题,还必须发展量大面广的镁系产品(如高纯镁砂、镁肥、镁水泥等)。由上可知,镁系产品的开发在苦卤化学资源综合利用中的作用不可等闲视之,应强调作为苦卤化学资源综合利用技术研究及开发的重点。

3.3 由于我国缺乏可溶性钾矿资源,长期来每年从国外进口大量钾肥,氯化钾约 120×10^4 t,硫酸钾约 600 000 t。目前我国氯化钾年产量约 200 000 t,硫酸钾年产量不到 $100 000 \times 10^4$ t。两种钾肥的价格均不高。由于一些经济作物需忌氯钾肥,因而硫酸钾的生产更受重视,厂家纷纷利用复分解转化法生产硫酸钾(国内大多是利用氯化钾与硫酸或各种硫酸盐复分解转化为硫酸钾)而有的单位开展了从苦卤中生产硫酸钾的工艺路线,并做了大量的研究工作,这是完全应该肯定的。现在所面临的是要解决生产成本高的问题,根据目前有的单位提出的一些技术和工艺(见前述)而言,作者认为在 2000 年要达到几十万吨生产规模是有难度的。因为要达到这个规格必须满足 4 个必要条件:一是有充分的基础工作作后盾,二是要有较好的综合经济效益作保证,三是具有一定数量的大中盐场,且其年产盐规模至少在 100 000~200 000 t 以上。由于生产 1 t 硫酸钾需 $15 \sim 16 \text{ m}^3$ 苦卤,万吨级规模的硫酸钾,约需 $150 000 \sim 160 000 \text{ m}^3$ 苦卤,约相当于年产 200 000 t 盐的盐场。全国约有 16 个大中型海盐生产盐场,山东约占 1/2,而且全国最大生产硫酸钾的盐场在山东,扩产后年生产能力为 23 000 t,1995 年只生产了约 3 000 t,只有在解决了经济效益和大量氯化镁的处理后才能有再扩大生产的可能。从山东的实际情况看,能保住山东海洋化工集团总公司的羊口盐场生产能力就算是不错了。四是苦卤要有便于集中和低能耗的条件。根据我国盐业的实际情况,能满足以上条件的是不多的。据报道,在利用氯化钾与硫酸镁复分解转化法中,即使把生产氯化钾副产的硫酸镁全部利用起来,每年也仅能满足生产硫酸钾所需的硫酸镁量的 1/10,因此,利用该法

生产硫酸钾受到资源的制约(苦卤中钾资源不足也是同样情况)。另外,生产 1t 硫酸钾同时产生 5~ 6t 氯化镁值,若年产 300 000t 硫酸钾就能产生 $150 \times 10^4 \sim 180 \times 10^4$ t 氯化镁,如此大量的氯化镁出路何在?如把含氯化镁的老卤排放掉,则对环境又形成一个更严重的污染源。因此,可以明显地看出,一是 2000 年达到年产几十万吨硫酸钾生产规模的提法是不现实的,也是达不到的;二是即使达到了这个规模,大量氯化镁如何处理又是一个大问题,反过来必然会对硫酸钾的生产产生制约作用,其后果是严重的。

由上述可知,对硫酸钾这个产品的开发规模必须持慎重态度。

3.4 从我国制盐工业的实际情况看,“九五”期间重要的问题是如何扭转传统苦卤综合利用长期亏损的局面。毫无疑问,应该把能否产生效益的问题放在首位。据此,“九五”期间应强调把能产生明显经济效益的溴系和镁系产品的开发列为我国科技攻关中重点。对硫酸钾产品的开发,则可在已建立的万吨级

生产规模的基础上,由有关部门列项重点解决生产中的关键问题,以利于硫酸钾生产得到健康的发展。

3.5 改革、开放以来,制盐和盐化工得到了较快的发展,但只有溴素和溴系产品产生较明显的经济效益,氯化钾虽改产硫酸钾,但还未产生经济效益。如何使苦卤化学资源综合利用形成的产品向高经济效益方向发展,其核心就是要发展高附加值产品,狠抓高新技术的研究,使苦卤化学资源综合利用的产品达到高新技术化、精细化工化、系列化、规格化和专用化的要求,这也是摆脱目前困境最有效的办法。

3.6 要使苦卤化学资源综合利用研究与开发得到快速的发展,必须要有强大的科技作先导,而且还要有足够的技术储备作后盾,而要达到这个目的,又必须有足够的科技投入,需要充足的资金作保证。没有这一条,一切都是空的。尽管科技投入是多渠道的,但就目前我国苦卤化学资源综合利用现状来说,政府的科技投入具有特别重要的意义。

(参考文献略)