

黄河三角洲地下卤水综合利用技术路线设计

CONCEPTUAL DESIGN FOR COMPREHENSIVELY UTILIZING UNDERGROUND BRINE OF HUANGHE RIVER DELTA

王 薇 孙汉章 张力军 王修林

(青岛海洋大学 266003)

黄河三角洲蕴藏着丰富的地下卤水,除含氯化钠外,还富含碘、溴、锂、锶等成分^[1],是具有综合工业开发利用价值的化学资源。本文根据卤水的特点,从技术进步和经济效益出发,设计了综合利用的技术路线,侧重介绍设计的思路、技术路线的组成和特点、物料和能量衡算的总结,为开发利用黄河三角洲深层地下卤水从技术和经济两个方面提供依据。限于篇幅,设计所需的技术参数和工艺条件不在文中详列,欢迎对此有兴趣的同行一起来商榷研究。

1 地下卤水的特点

1.1 埋藏深储量大分布集中

据初步勘探表明,地下卤水的矿床面积达 800 km²,埋深 2 500~ 3 000 m,卤水单层厚度 8~ 25 m,主要集中在东营盆地,氯化钠储量在 7× 10⁸ t 以上^[1]。

1.2 卤水的化学组成

卤水的矿化度一般为 160~ 180 g/L,比海水高 2 倍~ 8 倍,主要常量元素和微量元素的平均浓度见表 1。与海水相比,其中钙、锶、锂、碘高 20~ 560 倍;钾、钠、氯和溴高 2~ 8 倍;镁和硼与海水相近;SO₄²⁻ 低于海水。与莱州湾其他地区卤水相比,钠、锂、钙、锶、氯和碘较高;钾和硼相近;镁、溴和 SO₄²⁻ 较低。主要元素的氯度比值除钠以外,与海水差别较大,这说明黄河三角洲深层地下卤水非古海洋派生水,具有含盐量高,富含碘、溴、锂、锶等元素、镁和 SO₄²⁻ 含量甚低等特点,基本属于氯化钙型卤水^[1]。

1.3 地域优势

本地区有我国第二大油田——胜利油田,因而电力、交通和通讯等基础设施完善,淡水资源较丰沛,港口和机场初具规模,而且油田废井可利用来开采地下卤水。

2 卤水综合利用技术路线

见图 1。

2.1 卤水精制

卤水化学组成最显著的特点是含钙平均高达 14.3 g/L,若不先精制必然会在设备和管壁上严重结垢,降低生产能力,甚至无法正常运行。卤水先精制虽然成本较高,但有利于以后综合利用过程中提高生产效率、简化流程、节省投资、生产优质产品。用石灰-纯碱法精制卤水较之另一常用的石灰-碳酸铵法有诸多优点,80 年代后新建的大型纯碱厂多采用石灰-纯碱法^[4]。精制过程产生的盐泥固体物中含 CaCO₃(86%),Mg(OH)₂(5%)和 SrCO₃(9%),且可以回收利用^[5]。

2.2 真空蒸发制盐

国际盐业生产的大趋势是向自动化、多效化、大型化方向发展,较多采用真空蒸发制盐,已有五效或六效,有的还与热压蒸发并用,实现制盐过程机械化、自动化和集中控制。为了制盐母液的综合利用,考虑到精卤含 NaCl 只有 195~ 200 g/L(见表 1)以及效数增加,相应电耗和设备投资也增加。所以,新建盐厂生产规模可确定为年产 5× 10⁵ t 精制盐,采用带浓缩器的四效真空蒸发、离心脱水、沸腾干燥的制盐工艺。

2.3 盐钾联产制氯化钾

上述真空蒸发制盐,每吨盐产生 0.38 m³ 母液,其化学组成见表 1。母液中除 K⁺,Na⁺,Cl⁻ 外,其他成分均很少,可近似地将母液视作 NaCl-KCl-H₂O 三元体系,按相图规律进行分离,制取氯化钾和再制盐。可参照盐钙联产法设计工艺流程。

2.4 制钾母液提碘^[2]

制钾母液中碘含量已达到 1.4 g/L,母液组成相对简单,见表 1,有利于采用空气吹出法提碘^[2]。也可采用连续混合空气吹出法,与传统的空气吹出法相比具有回收率高、配氮率低等优点。

收稿日期:1997年6月18日

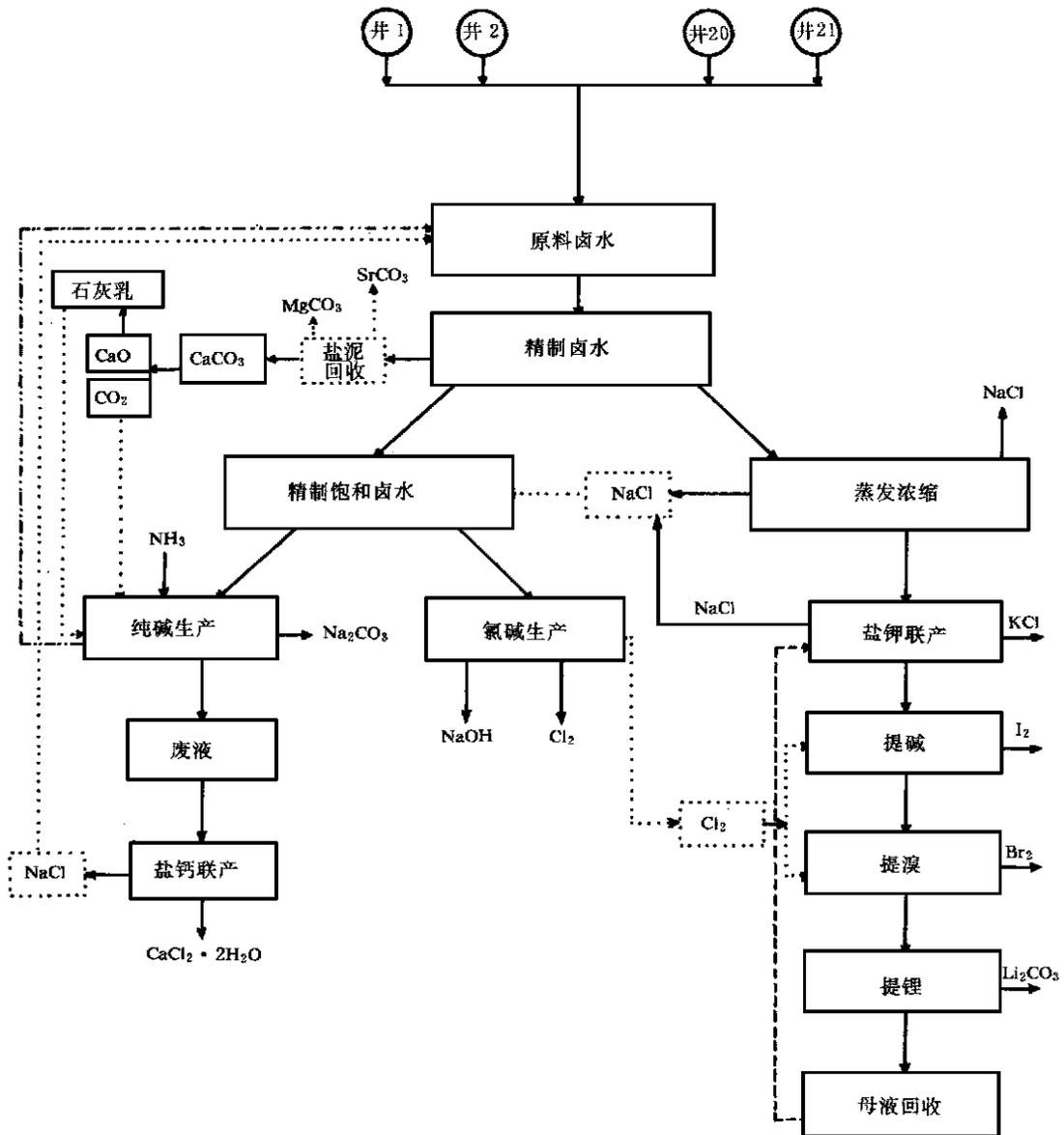


图1 黄河三角洲地下水综合利用技术路线示意

表1 卤水综合利用过程中各步的化学组成(g/L)

综合利用过程	化学组分(g/L)												
	K	Na	Ca	Mg	Sr	Li	Cl	Br	I	SO ₄ ²⁻	NaCl	悬浮物	
原料卤水	1.1	58	14.3	0.9	2.4	2.3 × 10 ⁻²	118	0.22	1.5 × 10 ⁻²	4.5 × 10 ⁻³	148		
精制卤水	1.1	78	≤ 0.020	≤ 0.006	微量	2.3 × 10 ⁻²	118	0.22	1.5 × 10 ⁻²	4.5 × 10 ⁻³	198	≤ 0.030	
进浓缩器的精制卤水	1.1	78	≤ 0.020	≤ 0.006	微量	2.3 × 10 ⁻²	118	0.22	1.5 × 10 ⁻²	4.5 × 10 ⁻³	198		
出浓缩器的浓缩卤水	1.5	107	≤ 0.027	≤ 0.008	微量	3.2 × 10 ⁻²	162	0.30	2.0 × 10 ⁻²	6.2 × 10 ⁻³	270		
制盐母液(饱和卤)	16.7	124	0.30	9.0 × 10 ⁻²	微量	0.35	208	3.0*	0.21*	6.8 × 10 ⁻²	315		
制氯化钾母液	70	89	2.0	0.6	少量	2.5	220	19.3	1.4	0.5	226		

* Br 和 I 在真空蒸发制盐过程中损失 10 % (估算)。

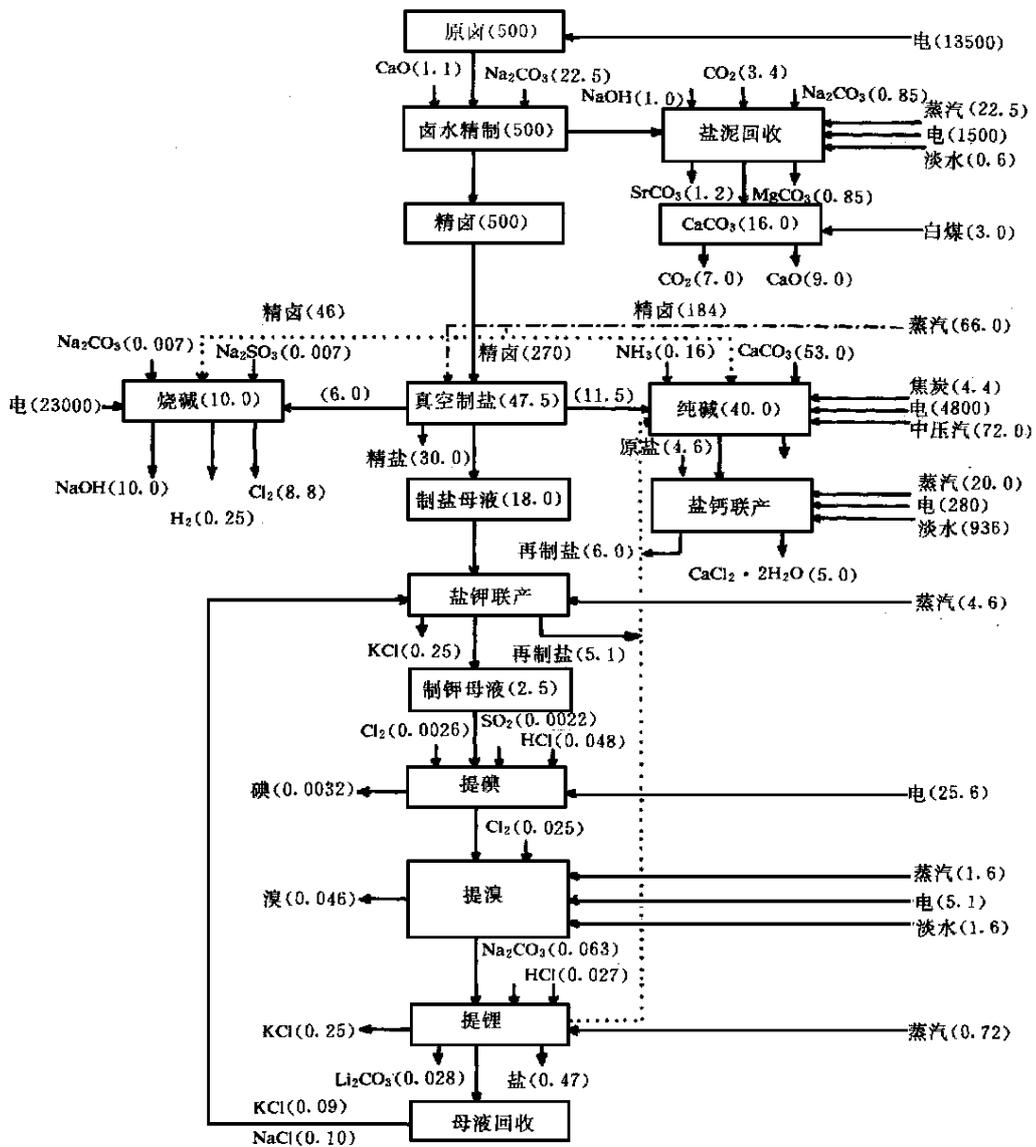


图2 卤水综合利用物料和主要能耗估算

2.5 制碘母液提溴^[2] (物耗和产品以 $\times 10^4$ t计, 卤水以 $\times 10^4$ m³计, 电以 $\times 10^4$ kW·h计)
 国内外凡以制钾母液或含溴量在3 g/L以上的卤水为制溴原料的工厂, 大多采用水蒸气蒸馏法, 制碘母液含溴超过10 g/L, 尤可采用此法。若采用连续双过程真空提制溴法^[4], 与传统的水蒸汽蒸馏法相比, 具有能耗、物耗低, 设备投资少等优点。

2.6 回收碳酸锂
 制溴母液中富集了大约90%的锂, 约为2 g/L左右, 相当于LiCl 112 g/L, 因此可以采用碳酸钠直接沉淀法回收碳酸锂, 相对于其他制锂方法这是最价廉而简单的^[5]。

2.7 纯碱生产
 目前世界各国总的趋势仍然是用传统的索尔维法生产纯碱^[3], 约占70%左右。用廉价的地下卤水为原料以及能源较充足等具体情况, 尤宜采用氨碱法, 且盐泥回收的CaCO₃折合CaO 80 000 t, 可满足制碱所需

石灰总量的 25 % 左右。如采用干石灰蒸馏法从母液中蒸出氨, 废液中 CaCl_2 浓度可提高到 30 %, 可以用盐钙联产法回收氯化钙并副产再制盐。

2.8 烧碱生产

用离子膜法生产烧碱与传统的隔膜法、水银法相比具有生产能力大、占地面积小; 能耗低, 能适应电流变化波动; 生产能力大; 根治了石棉、水银对环境的污染等优点, 已被公认为氯碱工业的发展方向。

3 结果与讨论

3.1 物料和能耗估算

上述为综合开发利用地下卤水而设计的技术路线中, 以年处理 $5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 原卤进行物料和能耗估算, 总的结果见图 2。

3.2 化学资源回收率

见表 2。

表 2 卤水综合利用资源回收率

化学资源	K	Mg	Sr	Li	Br	I
原卤中总量(t)	2 970	4 500	12 000	62.1	594	40.5
提取数量(t)	2 617	2 450	7 122	51.7	460	32
回收率(%)	88	54	59	83	77	79

3.3 卤水综合利用技术路线的特点

3.3.1 上述技术路线的关键是卤水先集中精制, 后制盐和综合利用。这可避免钙、镁等杂质对后续过程的不利, 带来许多相关优点, 如工艺流程简单、占地面积小、设备投资少、运转周期长、热量利用率和资源综合利用回收率高等等, 有利于大规模生产, 可望取得显

著经济效益。

3.3.2 四效真空蒸发制盐工艺不仅可联产高品质食盐和氯化钾, 而且能提高溴、碘等资源的回收率和浓度, 以致能够采用目前最佳的方法和国际上最先进的技术制取碘和溴素。

3.3.3 综合利用过程中所需化学原料, 除了部分石灰石和少量氨以外, 皆可自给, 这就节省了大宗物资的长途运输和相关设施投资, 使各生产环节紧密联系, 这是建立现代化大型联合企业的有利条件。

3.3.4 能否取得显著经济效益的关键是烧碱生产, 烧碱是经济效益的主要来源, 其次是纯碱和精制盐, 氯化钾和碳酸锂也不可忽视。

3.3.5 卤水精制耗大量纯碱, 成本较高, 这是氯化钙型卤水精制所难免的。由于 3.3.1 所述原因, 总的利大于弊。也许可以采用盐钙分离后再综合利用的技术路线, 但存在不少问题需要进一步研究解决。

上述技术路线仅供作为综合开发利用黄河三角洲深层地下卤水的参考依据。

参考文献

- [1] 傅美兰, 1985. 莱州湾滨海平原地下卤水化学成分及形成机理. 地质出版社, 126~130.
- [2] 吕怀鉴等, 1994. 制盐工业手册. 中国轻工业出版社, 1596~1731.
- [3] 王楚等, 1990. 纯碱工学. 化学工业出版社, 27~121.
- [4] Leshner et al., 1988. U. S. P. 4 719 096.
- [5] P. M oote; Robert Reed, 1985. U. S. P. 4 495 160.