

# 我国海水制盐工艺改革的设计研究\*

周仲怀<sup>1</sup> 徐丽君<sup>1</sup> 于银亭<sup>1</sup> 王建华<sup>2</sup> 于廷芳<sup>3</sup>  
王继业<sup>3</sup> 殷 丽<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(<sup>2</sup> 青岛教育学院 266001)

(<sup>3</sup> 山东海洋技术开发中心 青岛 266071)

**提要** 从技术上和工艺上的可能性、可行性和合理性,论证了海水制盐工艺改革的必要性,并且提出了实现海水制盐工艺改革的各种设计方案。它对我国的海水制盐工业的发展将具有深远意义。

**关键词** 海水制盐,制盐工艺,化学成分提取技术

\* 从世界范围看,凡是用海水制盐(氯化钠)及生产化工产品均是采用先制盐,后提取有关的化学成分,这已成为经典的制盐工艺。就我国的制盐工业情况而言,至少有三个问题需要考虑:一是由于我国海盐年产量为世界之首,同时也产生了大量的苦卤,但长期以来没有得到充分的利用,反而成为环境的一大污染源;二是盐的质量不高,主要是  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等杂质含量不符合制碱要求,严重影响了盐的出口,特别是目前我国盐产大于销的情况下,这个问题更为突出;三是如何制得符合制碱要求的盐(含液体盐)其核心就是制盐工艺的改革问题<sup>①</sup>。本着“百家争鸣”的方针,抛砖引玉,提出作者的研究设想。

## 1 制盐工艺改革的科学依据

根据物理化学中的依数性原理,一个水-盐体系中化学成分越多,浓度越高,其蒸气压和冰点必然降点,沸点必然升高。如果与一个水-盐体系中化学成分较少和浓度较低的比较,在其他条件相同的情况下,后者就比前者容易蒸发而得到浓缩。根据这个简单的原理,在其他条件相同的条件下,海水或地下浓缩海水中的化学成分越多,浓度越高,水分蒸发速度就较慢,耗能较多,制盐周期较长,而且盐结晶中所含杂质也较多。如果减少海水或地下浓缩海水中的化学成分,就会加快水分的蒸发速度,制盐周期缩短,在同样条件下,有利于提高盐的质量和产量。因此,工艺改革的核心就是首

先要把海水或地下浓缩海水中除氯化钠外的其他常量化学成分去掉,然后再制盐,与传统的制盐工艺相反。从化学化工角度考虑,就有可能解决盐产量和质量提高及无苦卤形成的三个重大问题,把原来制盐的下游产品变为上游产品。这个具有科学依据的工艺改革能否进行的可能性、可行性和合理性又是如何呢?将在以下分别论述。

## 2 制盐工艺改革技术与工艺路线的可能性、可行性和合理性

### 2.1 可能性

浓缩海水或地下浓缩海水中的常量化学成分除  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  外,为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子,如何除去的技术国内外报道较多,基本的技术较成熟。总的来说,如  $\text{K}^+$  离子可在不改变体系 pH 的条件下,用离子交换法选择某些离子交换剂从浓缩海水和地下浓缩海水中提取出来,脱硫可以用加入  $\text{Ca}^{2+}$  离子形成  $\text{CaSO}_4$  的方法除去,过剩的  $\text{Ca}^{2+}$  离子可以用加  $\text{CO}_3^{2-}$  (碳

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3269 号。  
<sup>①</sup> 对于目前如何提高盐的质量,较为可行的是用国外通用的洗涤法,将盐粒粉碎到一定粒度,进行洗涤,可达到出口盐的要求。本文仅从制盐工艺改革的角度讨论对盐质的影响,在此不讨论洗涤精制工业盐以及利用生物技术等问题。  
收稿日期:1997年1月15日

化法)<sup>②</sup> 形成  $\text{CaCO}_3$  的方法除去,  $\text{Mg}^{2+}$  离子以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀物形式提取, 这些技术均可适用于不同浓度的海水(也适用于各种浓度的地下咸水)。原则上说, 从不同浓度的浓缩海水和地下浓缩海水中把这些有用的化学成分提取出来, 有利于盐产量和质量提高及与制碱相结合, 是完全有可能的。但是从技术上说, 可行不可行又是一个重要问题。

## 2.2 可行性

2.2.1 镁的提取 从目前我国技术进展和工业发展的情况来看, 较为可行的是用沉淀法从浓缩海水和地下浓缩海水及苦卤中提取镁。目前该法主要使用碳酸盐(含碳铵、纯碱及碳化法等)和氢氧化物两大类。氢氧化物中又以石灰乳和氨法为主, 前者更为现实, 后者用在苦卤还行。石灰乳法的优点是由于它是中强碱, 沉淀较完全, 成本较低, 反应后溶液的总容积低于氨法; 其缺点是沉淀时沉淀条件如不加改进, 则易得胶状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 沉降速度慢, 不易过滤, 而且沉淀物吸附杂质多, 需用淡水经多次洗涤, 才能提高沉淀物的纯度。尽管有这些缺点, 只要设法在技术和工艺上加以改进, 还是可以解决的。特别是考虑与制碱需要的液体盐结合起来联产, 有其特有的优点。利用氨法, 从回收氨这个角度考虑, 也可降低成本, 而且回收工艺较成熟, 但由于氨法除镁效果不如石灰乳法好, 故实现与制碱联产较困难。利用沉淀法提取镁与综合提取技术相结合, 可以制取几十种镁系物, 由于浓缩海水和地下浓缩海水中的镁是大量的, 故提取镁这一步在整个工艺改革中起着关键的作用。

从工艺上考虑, 为了使浓缩海水和地下浓缩海水得到充分的利用, 使其与制碱结合起来, 因而在提取镁前必须考虑先脱硫, 利用碱厂的含钙废清液以  $\text{CaSO}_4$  的形式脱硫。 $\text{CaSO}_4$  可用于建筑材料工业上。脱硫后利用石灰乳提取镁, 母液中含有  $\text{Ca}^{2+}$  离子, 影响制碱, 需除钙, 可利用碱厂的碳酸化法以  $\text{CaCO}_3$  形式除钙。 $\text{CaCO}_3$  经精制加工成高附加值的超高纯精细  $\text{CaCO}_3$ (含量  $\geq 99.9\%$ ), 或用于再生  $\text{CO}_2$ , 作为碱厂综合利用, 降低生产成本, 增加综合经济效益。

以上提出的技术与工艺是基于生成的氢氧化物可以转化成系列镁化物。如果对镁沉淀物不进一步加工, 则不需要单独脱硫, 用石灰乳法沉淀镁时, 生成白色的混合沉淀物, 即通常所谓的白泥。要彻底解决白泥是一大难题。

2.2.2  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  离子的去除 完全可以与碱厂的条件结合起来, 即利用碱厂的废清液及碳酸化法脱硫和除钙。

2.2.3 钾的提取 海水中  $\text{K}^+$  离子浓度约  $0.380 \text{ g/L}$ , 地下浓缩海水中  $\text{K}^+$  离子浓度平均  $1.35 \text{ g/L}$ , 约为海水的 3.5 倍。目前从较低浓度  $\text{K}^+$  离子体系中提取, 尚未形成规模效益。如: 海水提钾研究尽管已有 60 余年的历史, 由于钾肥的价格低, 要过低成本关的难度较大, 至今尚未有真正的突破。若考虑从浓缩海水或地下浓缩海水中提取钾, 比直接从海水中提取要好些, 但也是同样存在一个成本问题。然而只要有较好的综合经济效益作保证, 是可以实现钾的规模生产。按目前研究的技术来看, 离子交换等方法是可以考虑的。特别是在交换容量较高, 且不改变 pH 的情况下, 与其他化学成分提取工艺结合起来, 形成一个完整的工艺流程, 是完全有可能的。

要使钾系产品取得较好的经济效益还应考虑发展附加值较高的钾系产品, 如  $\text{K}_2\text{CO}_3$  等产品。

2.2.4 由于海水或浓缩海水中溴离子浓度较低, 其主要作用是提高综合经济效益。

## 2.3 合理性

经考虑有以下几种工艺路线:

2.3.1 从  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{Br}^-$  等这几种化学成分来看, 用离子交换法提取钾不会改变介质的条件(含 pH 等), 提取时可放在第一步, 从制取高纯镁系物考虑, 脱硫可放在第二步, 然后是沉淀镁和提溴, 两者所需的条件是矛盾的, 沉淀  $\text{Mg}^{2+}$  离子的介质需要碱性条件, 提取溴则需酸性条件, 如何安排好这个提取次序是关系到更加合理地实现这个工艺的重要问题。如果利用高 pH 的碱厂废清液脱硫, 则脱硫后平液的 pH 为碱性, 接着沉淀  $\text{Mg}^{2+}$  离子, 可以减少用碱量, 有利于降低成本。沉淀  $\text{Mg}^{2+}$  离子后用碳酸化法除钙, 特别是用石灰乳沉淀  $\text{Mg}^{2+}$  离子时更应这样。此时 pH 有可能达到 7 左右。然后按目前地下浓缩海水的制盐工艺, 即先将地下浓缩海水酸化至 pH 为 3~3.5, 进行提溴, 提溴后的母液进行制盐, 在莱州湾沿岸地区已是成熟的工艺。pH 的不同对制盐会有影响, 从莱州湾东西部沿岸地区的不同 pH 对盐的晶粒的大小可得到初步的证实。据 80 年代初的资料, 莱州湾沿岸东部地区地下浓缩海水的 pH 为 6~7 之间, 在此条件下生成的盐为大粒盐, 而西部地区的 pH > 7, 得到的为小粒盐, 以上仅从 pH 的高低说明这个问题(实际上影响盐结晶的因素要复杂得多)。由上述工艺制得的盐, 应是高质量的盐。制盐后的母液中主要是浓集了的深存态微量化学成分, 如何利用? 则又是一个问题。上述工艺虽

<sup>②</sup> 碳化法是盐业化工中的一个习惯称呼, 指在溶液中通入  $\text{CO}_2$  的气-液方法。

消除了产生苦卤的来源,但需注意避免其他类型的污染源。

2.3.2 钾的提取仍放在第一步,接着提溴,提溴后母液 pH 约 4~4.5,不影响利用碱厂废清液脱硫,脱硫后母液 pH 可能在 7 左右,有利于提镁,利用石灰乳沉淀镁,母液中有一部分钙,为不影响制盐,需除钙,除钙后母液 pH 约 7 左右,制盐后的母液进行微量化学成分的综合利用。

2.3.3 基本上与上述工艺相同,所不同的是提溴放在制盐后,这一工艺需要注意的是提溴后的酸性废水不要形成污染源。

2.3.4 第一步提钾后的母液接着就用石灰乳沉淀镁,在此之前不脱硫,但沉淀镁后要除钙,形成一个混合的白色沉淀物,即通常所谓的白泥。然后进行提溴、制盐和微量化学成分的综合利用。此工艺只有在白泥得到有效处理后才能考虑,否则,不但要占有大量土地堆放,而且还会形成二次污染源。

从上述提出的几个工艺流程进行比较,我们初步认为,第二个工艺流程较为合理,实现起来可能性较大。况且,有的地区已用人工制造的浓缩海水(即海水经太阳能蒸发浓缩几倍而成)中生产溴素。因此,总的说来,这个工序的可行性和合理性程度更大。

## 4 制盐工艺改革的利弊

### 4.1 其利

4.1.1 浓缩海水或地下浓缩海水中  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  及  $Br^-$  离子提取后(主要是前 4 种),可大幅度提高盐产量。据初步估算,在现有基础上可增加 50%~100%(不包括使用塑苫后的增产)。这是因为这些主要化学成分减少后,将加快水分的蒸发,有利于氯化钠的快速结晶。从全国考虑,在 21 世纪海盐产量有可能翻一番。

4.1.2 如果浓缩海水或地下浓缩海水中  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  离子浓度降低,并达到  $Ca^{2+}:0.04\%$ ,  $Mg^{2+}:0.01\% \sim 0.02\%$ ,  $SO_4^{2-}:0.12\%$  时,大大提高了盐的质量,增加了国内外市场的竞争力。

4.1.3 经化学处理后,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  及  $SO_4^{2-}$  离子浓度大大降低,饱和盐水中这些杂质的含量只要达到制碱要求,就可直接利用饱和盐水(即液体盐)制碱。这样:一是省去了固体盐精制这一工序,缩短制盐时间,大大节省了产盐的机械设备和劳动力,二是节省了工

业盐的运输费用。就利用固体盐总消耗费用来说,约占制碱成本的 40%。仅此一项就可看出利用液体盐的优越性了。一个年产 600 000 t 的纯碱厂约需 900 000 t 固体盐,每吨工业盐总消耗费(含精制费)若以 500 元计,每年就可节省约  $4.5 \times 10^8$  元,除去流体盐输送管道等费用外,经济效益仍是很明显的。

4.1.4 通过与制盐联产的几十种溴系、镁系和钾系上游化工产品大规模生产后,特别是上档次的溴系、镁系高附加值产品的投产,必将使海洋化工企业的经济效益大幅度增加。

4.1.5 浓缩海水或地下浓缩海水制盐前的主要化学成分去除后,就消除了污染源苦卤的来源,净化了环境,有利于滩涂和近岸水产增殖,有利于保持生态平衡,社会效益明显。

4.1.6 如果新工艺改革获得成功,最终可形成一个规模巨大的海洋化工联合企业,特别是可以形成一个具有特色的高新技术产业区,从而发展成为我国一个重要的支柱产业。

### 4.2 其弊

4.2.1 由于浓缩海水或地下浓缩海水主要化学成分浓度虽为海水的几倍,比直接使用海水有利,但与苦卤中  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  等离子浓度相比,还低许多倍,在处理规模上体积仍然较大,在技术处理上的难度比用于苦卤的技术要大。因此,必须要在技术上和工艺上作好充分准备,才能考虑新工艺的改革。

4.2.2 如果新工艺研究成功,并进入规模化生产阶段,则基本建设投资较大,需要庞大的设备,动力消耗相应增加,导致整个生产建设投资强度增加,但其中有不少是一次性投资。从综合考虑,与总收益相比,仍然是合理的,收益远大于投入。

4.2.3 工艺改革过程中形成的海洋化工产品与淡水的供应有密切的关系,需要有充分的淡水源作保证,而盐场一般淡水缺乏较严重,淡水的供应很可能成为一个制约因素。

4.2.4 由于传统的制盐工艺的长期影响,盐田设置没有科学地、合理地规划,导致盐田分布较分散,浓缩海水难以经济有效地集中,结果是利用浓缩海水的成本相应增加,这也是制盐工艺改革中不可忽视的一个不利因素。

# THE DESIGNED RESEARCH OF THE SALT-INDUSTRY TECHNOLOGICAL REFORM OF CHINA

Zhou Zhonghua<sup>1</sup>, Wang Jianhua<sup>2</sup>, Xi Lijun<sup>1</sup>, Yu Yinting<sup>1</sup>, Yu Tingfang<sup>3</sup>, Wang Jiye<sup>3</sup> and Yin Li<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

(<sup>2</sup>*Education College of Qingdao, 266001*)

(<sup>3</sup>*Marine Technological Development Centre, Shandong Province, Qingdao, 266071*)

**Received:** Jan. 15, 1997

**Key Words:** Salt-industry of Seawater, Salt technology, The extracted technique of the Chemical Component

## Abstract

The article is the designed research on the salt-industry technology. It demonstrate the necessity of the salt-industry technological reform from the possibility, feasibility and rationality of the technique and technology. Moreover, it suggest various designed program to realize the salt-industry technological reform. This designed program have not discover in the domestic and abroad. It has profound significance for the salt-industry of China.