利用苦卤水生产制备海水素

景燕，褚敏雄，马培华
(中国科学院青海盐湖研究所，青海 西宁 810008)

摘要： 利用制盐工业中剩余废液——苦卤水为原料，根据多元相图和盐在海水型体系中的溶解度关系，利用苦卤中的物质，在苦卤水浓缩产物中添加不同原料，研究制备低成本高质量海水素。

关键词： 海水素；苦卤水；海水养殖
中图分类号： S963.732；TS392　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1008-858X(2001)02-0037-05

长久以来，海水养殖业仅限于沿海地区，为使内陆地区的海水养殖变为现实，海水素的研制和生产在国内外都是积极发展的精细化工产品[1]。尤其我国内陆地区广阔，人口众多，海水养殖潜力巨大，因而海水素的生产具有广阔的前景。目前，国内只有广东生产有海水素，年生产量为 120t 左右，其生产原料全部采用化工原料，因而成本较高。家庭海水型观赏鱼养殖所用的海水素则大多依靠进口，我国除了海水资源外，内陆井、矿、湖盐资源贮藏量大、分布广，几乎各省均有制盐工业，因此，利用制盐工业中剩余废液——苦卤为原料，开发研制海水素具有原料广、成本低、质量好等优点。海水中除氢、氧元素外，主要含有大约 11 种元素 Na、Mg、K、Co、Sr 及 Cl、S、C、Br、B、F。这些元素主要以阳离子和无机酸阴离子酸根形式存在于海水中。制盐工业剩余的苦卤水富集了海水中的大多元素，在苦卤蒸发浓缩产物中添加补充一些元素后即可成为海水素。但苦卤水浓缩过程中，其存在形式并不和海水一样，苦卤水中各元素的比例远不是海水中各元素的存在比例，因此必须控制溶液的 pH 值，浓缩范围，蒸发温度以及必须添加一些原料。

1　实验

1.1　原料

苦卤水：山东莱州滨海平原地下盐水(羊口盐场井水和莱州盐场井水)制盐后剩余的苦卤。其它添加物质均为化学纯试剂。

1.2　分析方法

Ca^{2+}和Ca^{2+}、Mg^{2+}总量用 EDTA 法测定，指示剂分别用钙指示剂和铬黑 T。测定Ca^{2+}时用 NaOH 溶液调至溶液的 pH 值大于 9；测定Ca^{2+}、Mg^{2+}总量时用 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液调节 pH 值；Mg^{2+}浓度由Ca^{2+}、Mg^{2+}总量减去Ca^{2+}含量。Cl^-以二苯偶氮碳酰肼和溴酚兰为混合指示剂，用标准 $Hg(NO_3)_2$ 溶液进行标定；次氯酸盐法测定 Br^-；K^+和 SO_4^{2-}用重量法进行测定；K^+用四苯硼化钠法；SO_4^{2-}用硫酸钡法。存在于卤水溶液中的阳离子总化学计量数应与阴离子的总化学计量数相等，在分析了卤水主要阳离子和主要阴离子后，Na^+的含量可根据电解质溶液中电荷平衡原理由差减法来计算。

1.3　海水素的制备

1.3.1　以羊口盐场苦卤为原料

方法 1. 将苦卤蒸发至 $CaSO_4$ 基本析出，取出 $CaSO_4$。将苦卤溶液继续浓缩至一定浓度后，液相中含有大量的 Mg^{2+}、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}离子，将液相除去，取较接近于海水中元素比例的固相，用化学试剂调整使其达到海水中各元素的比例。

方法 2. 同方法 1 将 $CaSO_4$ 除去后，浓缩苦卤至液

收稿日期： 2000-04-20；　**修订日期：** 2000-05-20
作者简介： 景燕(1968-)，女，助研。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

相干枯，固相彻底析出，在固相中加入 $CaCl_2$、$NaHCO_3$、$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 达到海水中各元素比例。

1.3.2 以莱州盐场苦卤为原料

同上述方法2。

2 结果与讨论

山东昌邑属我国渤海莱州湾沿岸滨海平原地区，这里蕴藏着丰富的地下浓盐水，含量高达100～170g/L，最高200g/L，较天然海水的含盐量高3～6倍。这种高浓度的浅层地下盐水与近岸海水有"亲缘"关系，是正常海水的派生水，有较大的储量和再生能力。莱州湾滨海平原地下盐水的主要化学成分见表1。

表1 莱州湾滨海平原地下盐水的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of underground saline water of Laizhou plain near sea

	羊口盐场井水 ρ/(g/dm³)	莱州盐场井水 ρ/(g/dm³)	海水[2] ρ/(g/dm³)
Na^+	37.79	53.42	10.76
Mg^{2+}	5.99	7.08	1.29
Ca^{2+}	1.07	0.90	0.41
K^+	0.99	1.41	0.38
Cl^-	71.76	97.67	19.35
SO_2^{2-}	9.09	11.20	2.71
Br^-	0.285	0.346	0.067

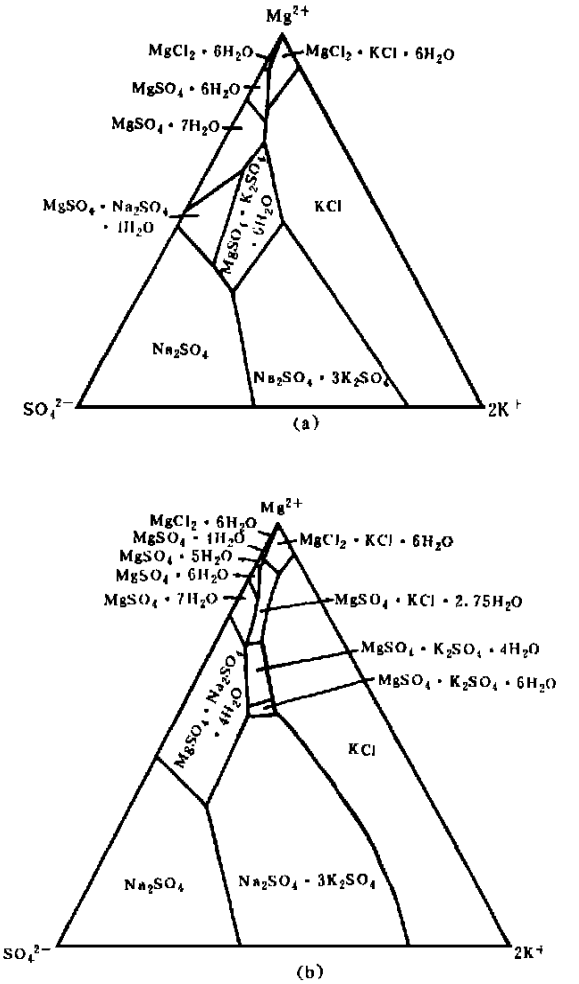
上述两种卤水经制盐生产氯化钠后，剩余废液苦卤的化学成分见表2。

表2 莱州湾滨海平原地下盐水经制盐后剩余废液(苦卤)的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of remains (bittern) of underground saline water after salt making

	羊口盐场苦卤 ρ/(g/dm³)	莱州盐场苦卤 ρ/(g/dm³)
Na^+	22.93	62.62
Mg^{2+}	70.27	36.09
Ca^{2+}	0.89	6.07
K^+	15.71	8.45
Cl^-	219.20	191.20
SO_2^{2-}	49.39	39.10

由表2可见，苦卤是地下卤水经制盐、大部分氯化钠结晶析出后的卤水，不能再用于食盐生产。苦卤是高度浓缩的海水，富集了海水中的大多数元素。可将苦卤浓缩至一定程度，在析出产物中添加补充一些元素来制取海水素。



(a) Metastable phase diagram

(b) stable phase diagram

图1 298K(25℃)时 K^+，Na^+，Mg^{2+}/SO_4^{2-}，$Cl^- - H_2O$ 体系相图

Fig. 1 The phase diagram of K^+，Na^+，Mg^{2+}/SO_4^{2-}，$Cl^- - H_2O$ system at 298K(25℃)

按照298K时 K^+，Na^+，Mg^{2+}/SO_4^{2-}，$Cl^- - H_2O$ 体系相图(图1)[3]，及 $NaCl - KCl - Na_2SO_4 - MgCl_2 - MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ 体系中各物质溶解度数据(表3)[4]，苦卤浓缩时有无水盐、水合盐及复盐：NaCl、KCl、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$、Na_2SO_4、$CaSO_4$、$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3　298K时$NaCl-KCl-Na_2SO_4-MgCl_2-CaSO_4-H_2O$体系中各物质溶解度

Table 3　Solubilty of substanus in $NaCl-KCl-Na_2SO_4-MgCl_2-CaSO_4-H_2O$ System at 298K

液相的组成 w/%						固相的化学式
NaCl	Na_2SO_4	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	
10.86	11.61	4.71	5.86	0	0.03	$NaCl+Na_2SO_4+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+Na_2SO_4\cdot CaSO_4+CaSO_4\cdot 2H_2O$
18.25	3.17	4.43	0	7.16	0.03	$NaCl+Na_2SO_4+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+Na_2SO_4\cdot 3K_2SO_4+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
12.09	0	5.89	5.90	8.37	0.04	$NaCl+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+Na_2SO_4\cdot 3K_2SO_4+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 6H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
10.13	0	7.87	7.71	6.35	0.04	$NaCl+KCl+Na_2SO_4\cdot 3K_2SO_4+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 6H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
8.56	0	8.11	9.11	6.55	0.05	$NaCl+KCl+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 6H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
9.65	0	5.88	8.22	8.58	0.04	$NaCl+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 6H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
4.61	0	4.19	15.00	8.58	0.05	$NaCl+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
6.36	0	3.08	11.62	11.30	0.04	$NaCl+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+Na_2SO_4\cdot CaSO_4+CaSO_4\cdot 2H_2O$
6.03	0	2.85	13.09	9.20	0.04	$NaCl+MgSO_4\cdot 7H_2O+Na_2SO_4\cdot CaSO_4+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
4.61	0	4.19	15.00	8.58	0.05	$NaCl+Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
3.92	0	4.17	15.97	8.75	0.04	$NaCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
4.15	0	5.29	16.71	6.52	0.07	$NaCl+KCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O$
1.99	0	3.94	22.49	3.41	0.11	$NaCl+KCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
3.04	0	3.60	18.42	7.84	0.07	$NaCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+K_2SO_4\cdot CaSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
1.52	0	2.21	23.50	5.81	0.10	$NaCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+MgSO_4\cdot 7H_2O+MgSO_4\cdot 6H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
0.65	0	1.10	27.11	4.45	0.11	$NaCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+MgSO_4\cdot 6H_2O+MgSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
0.43	0	0.54	29.71	3.51	0.07	$NaCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O+MgSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
1.11	0	3.41	24.61	2.29	0.13	$NaCl+KCl+KCl\cdot MgSO_4\cdot 3H_2O+KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
0.91	0	3.18	26.00	0	0.14	$NaCl+KCl+KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
0.41	0	0.27	25.38	0	0.18	$NaCl+KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O+MgCl_2\cdot 6H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$
0.41	0	0.26	33.59	2.21	0.07	$NaCl+KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O+MgCl_2\cdot 6H_2O+MgSO_4\cdot H_2O+CaSO_4\cdot 2H_2O$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$4H_2O$、$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$、$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$、$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$、$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$、$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 等一些碳酸盐和卤化物固体析出，因此在苦卤浓缩时，必须控制浓缩程度。考虑到析出固相的组成、比例、可溶性，并控制 $CaSO_4$ 等难溶物质的析出，根据相图分析，浓缩时将 pH 值调至 7.9～8.3 之间，首先析出不溶物，有大量的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和少量的 $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$、$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ 析出，卤水密度超过 1.107g/cm^3 时开始析出 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$；从 1.132g/cm^3 到 1.167g/cm^3 之间其析出量最大，占 Ca^{2+} 的64.2%，到1.180g/cm^3 时析出80%以上，到 1.265g/cm^3 时基本全部析出。氯化钠在卤水密度为 1.220g/cm^3 时开始析出，到 1.246g/cm^3 时约析出 91.3%，在氯化钠析出时，硫酸镁尚未达到饱和，故不形成晶体析出。当卤水浓缩到密度为 1.320g/cm^3 时剩余母液中尚含有大量的氯化钾、氯化镁、硫酸镁及少量的溴化钠、氯化钠，继续浓缩则固体继续析出，浓缩至一定程度时取出固体。

从海水和苦卤中元素对比可看出，羊口盐场苦卤 Mg^{2+}、K^+、Cl^-、SO_4^{2-} 离子过量很多，将苦卤浓缩至一定程度时可将含有大量 Mg^{2+}、K^+、Cl^-、SO_4^{2-} 离子的母液除掉，进而取出固相分析，使固相中各元素基本与海水中比例接近，再添加少量化学试剂对其比例进行调整；或将苦卤彻底蒸发至干涸，将固体干燥粉碎分析，在固相中添加大量的 NaCl、$CaCl_2$、$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 以达到与海水中各元素比例相同。而莱州盐场苦卤水只是 Mg^{2+}、K^+ 离子过量，并且过量不是很大，较容易将其蒸发产物进行添加调整，使达到海水中各元素比例。在蒸发过程中，必须控制蒸发温度不超过 373K，以免 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 水解而产生不溶物 $Mg(OH)_2$。

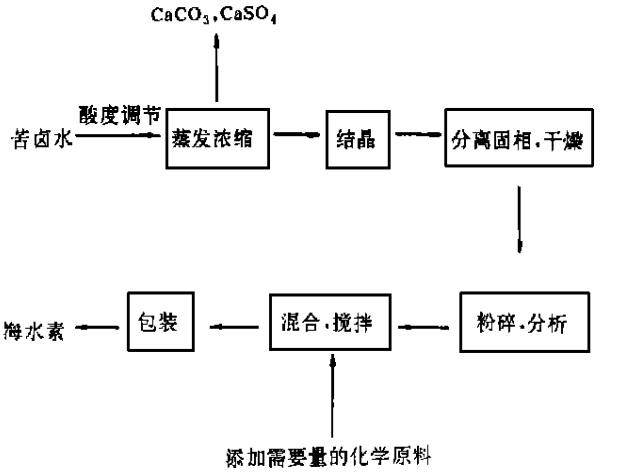


图2 制备海水素的流程示意图

Fig. 2 Flowing chart of sea water preparation

对制取的海水素进行化学分析后得到很好的结果，其 Na^+，10.74 g/dm^3；Cl^-，19.35 g/dm^3；SO_4^{2-}，2.71 g/dm^3；Mg^{2+}，1.291 g/dm^3；Ca^{2+}，0.411g/dm^3；K^+，0.381g/dm^3。制得的海水素与海水中各元素比例接近一致，用人工海水进行海水观赏鱼养殖时亦得到理想效果。

3 生产成本及经济效益概算

3.1 生产成本

直接用化工原料配制海水素，其生产成本如表 4 所示。

表4 配方及成本(配制 1t 海水素)

Table 4 Formula and costs

		氯化镁	硫酸钠	氯化钾	氯化钙	碳酸氢钠	溴化钾	硼酸	氯化锶	氟化钠	合计
1号	需要量(kg)	286	114	19	32	5.6	2.8	0.77	0.68	0.085	
	价格(元/t)	350	580	500	880	950	8000	4800	8000	3600	
	合计(元)	100	66	10	28	5	22	4	6	1	242
2号	需要量(kg)	252	100	19		4.9					
	合计(元)	89	58	10		5					162

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以 1 号配方为例(以生产 1t 海水素为基准):

1. 原材料:	250 元
2. 电费:	10 元[50kW·h×0.2 元/(kW·h)]
3. 辅助材料:	10 元
4. 工资:	200 元
5. 工资附加:	5 元
6. 设备折旧:	50 元(8 万元×9%/150)
7. 大修理费:	8 元(8 万元×1.5%/150)
8. 企业管理费:	320 元(60 万元×8%/150)
9. 销售费用及其它:	500 元
合计:	1353 元

3.2 效益概算(以每年生产 150t 海水素为基准)

1) 总产值:	60 万元(150t×4000 元/t)
2) 销售收入:	60 万元
3) 销售税金:	1.8 万元(60 万×3%)
4) 城建教育附加费:	0.036 万元(1.8 万×2%)
5) 开发资金:	1.2 万元(60 万×2%)
6) 补充自有流动资金:	0.6 万元(60 万×1%)
7) 利润:	36.1 万元(60−1.8−0.036−1.2−0.6−20.3)
8) 利税总额:	37.94 万元(36.1+0.036+1.2+0.6)
9) 所得税:	19.86 万元(36.1 万×55%)

以上分析仅为以化工原料配制海水素的概算,若以苦卤配制,则利润更为可观。

参考文献:

[1] 海盐化工基础知识[M]. 北京:轻工业出版社,1979.

[2] 化学海洋学[M]. 北京:海洋出版社,1983.

[3] J. H. van't Hoff. Untersuchungen uber die bildungsverhaltnisse der ozeanischen saltablagerungen insbesondere des stassfurter salzlagers[M]. Leipzig: herausgegeben von H. Precht, E. Cohen Akademische verlagsgesellschaft m. b. H., 1912.

[4] 苏联化学手册 III[M]. 北京:科学出版社,1952.

The Preparation of Man-made Sea Water Using Bittern

JING Yan, CHU Min-xiong, MA Pei-hua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining* 810008, *China*)

Abstract: According to the multi-phase diagram and salt solubilities of sea water, low cost and high quality man-made sea water was made from the residual waste liquid of industry-bittern.

Key words: Man-made sea water; Bittern; Sea-water culture

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net