

莱州湾沿岸地下浓缩海水化学资源的开发利用

周仲怀 徐丽君 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所)

渤海南岸的莱州湾(位于山东北部)沿岸,广泛分布着丰富的地下浓缩海水¹⁾,其分布区域大致位于山东中段北部,北纬 $36^{\circ}57'$ — $37^{\circ}27'$,东经 $118^{\circ}37'$ — $119^{\circ}46'$ 范围内,为莱州湾滨海平原地带。它东起掖县虎头崖,绕弧形海岸经昌邑、潍县(现为潍坊寒亭区)、寿光三县区的北部、广饶县的东北部,止于垦利县境内。全长约120km的内陆边界,相当于地下浓缩海水浓度为 5°Bé 的等值线。该线离现海岸约10—20km,地下浓缩海水面积估算为 1500km^2 。据有关单位初步调查²⁾,上述地区内地下浓缩海水静储量约为74亿 m^3 。从这个静储量的数字来看,并不太惊人。但从一些盐场几十年来使用地下浓缩海水的经验中得知,浓缩海水水位和浓度变化不太大,说明地下浓缩海水可以不断得到补充。也就是说,其动储量大大超过静储量。因此,浓缩海水中有价值的化学资源的开发利用,将是大有发展前途的。

莱州湾沿岸地下浓缩海水的特点是:埋藏线均在60m以上、储量大、矿化度高(一般为120—170g/L,最高可达218 g/L,是渤海沿岸(如渤海湾、辽东湾等)地下浓缩海水浓度最高的地区。在地下浓缩海水中,除氯化钠浓度最高外,还富含镁、钙、钾、溴、铀、锂及碘等成分,是我国目前发现具有工业开采价值的最大地下浓缩海水化学资源。

由于埋藏浅,故易于开采(大大优于江苏淮阴、湖北江汉平原等地区的大储量盐岩),有大面积天然晒盐场所,该地区交通运输比青海盐湖区及其它地区方便得多。所有上述的有利条件,均大大有利于大规模开发莱州湾沿岸地

下浓缩海水中的化学资源。

开发莱州湾沿岸地下浓缩海水的化学资源,不仅对山东经济的发展产生重大影响,而且对我国的资源利用也将起到积极的推动作用。

二、地下浓缩海水中 化学元素的浓度

本区地下浓缩海水浓度一般为海水的3—6倍。主要常量元素和某些微量元素的浓度见表1。

由表1可知,化学元素的浓度均比海水中高2—5倍。常量元素比海水中高5倍左右,比较有规律,但微量元素的浓度差别较大。如羊口盐场的碘浓度比海水高7倍,钴浓度为海水的4000倍。尤其值得重视的是我们在调查莱州湾沿岸地下浓缩海水中的放射性元素铀时,首先发现了该地区的地下浓缩海水中含有高浓度铀,羊口盐场最高的可比海水中的高25倍多,有的盐场比羊口盐场还高,最高可达 $1.2 \times 10^{-4}\text{g/L}$,高于海水中的30余倍。这对我国地下浓缩海水来说是罕见的。

有关单位对不同盐场的调查的资料表明,地下浓缩海水中的化学元素基本组成与海水中的相同,只是其浓度有差别而已。

多年来,主要进行了地下浓缩海水中的氯化钠、溴、钾、芒硝及部分镁产品等的开发,故常

1) 地下咸水由于矿化度高,在水文地质学上称为地下卤水,但从化学角度考虑,是把制盐后的母液称为卤水(苦卤),为避免使用上的混淆,又考虑到地下咸水来源于海水,故此处称为地下浓缩海水。

2) 山东省制盐工业科学研究汇编,1984。莱州湾沿岸地下卤水资料文集。

表1 莱州湾沿岸地下浓缩海水中的化学元素浓度¹⁾

元 素	浓 度 (g/L)		
	莱州盐场	羊口盐场	海水中浓度 (g/L)
K ⁺	1.74	0.99	0.38
Na ⁺	51.50	37.92	10.50
Ca ⁺	0.94	1.07	0.40
Mg ²⁺	7.00	5.99	1.30
Li	3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Sr ²⁺	2×10^{-2}	1.5×10^{-2}	8×10^{-3}
U ⁶⁺	$1.5 \times 10^{-3} - 5.4 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-3}$	3.3×10^{-4}
Co ²⁺		7×10^{-6}	1.77×10^{-9}
Ni ²⁺		1.3×10^{-5}	7×10^{-6}
V ³⁺		4×10^{-6}	4.7×10^{-7}
Br ⁻	3.5×10^{-1}	3.1×10^{-1}	6.5×10^{-2}
I ⁻	2.5×10^{-4}	4.2×10^{-4}	6×10^{-3}
B ³⁺	5×10^{-3}		4.6×10^{-3}

1) 表1中放射性元素铀由作者测定,钴、镍、钒由本所王琦工程师测定;表中其它数据引自文献[1]。

量元素的分析数据较多,而对经济价值高的微量元素未进行过全面调查,只对某些微量元素进行过测定。因此,表1中仅列出部分的化学元素。

三、地下浓缩海水化学资源的开发利用

本区利用地下浓缩海水的记载,可见之于唐朝,“莱有井盐”,说明早在唐朝时,莱州(今山东莱州市)就掘井煮盐,传至清代,遂有“择咸泉之旺者掘为井,井旁建圈池”以晒盐。至解放初期,当地仍是沿袭旧法生产,产量较低。自1958年以来,该区的地下浓缩海水才得以较大规模开发利用,并逐渐采用机械、半机械化生产,产品逐年上升,迄今山东井盐产量已达200余万吨。但长期以来,利用地下浓缩海水生产的产品品种不多,从广度和深度上来说都还不够,如能充分开发利用地下浓缩海水,则可从中取得40余种盐化产品。

从表1来看,地下浓缩海水中含有的金属和非金属元素,除已利用的氯化钠、溴、钾、芒硝及部分镁等几种产品外,尚有许多有用的化学元素还未开发利用,如铀、锂、碘等。这些元素经济价值大多高于已开发的几种产品,即使是

已开发利用的产品,也是比较简单的几种产品。如不少盐场的卤水(苦卤)没有充分利用,有的把制盐后的卤水直接排掉,有的在提钾后,余下的大量镁及其它有用元素以简单的卤块或以浓缩液的形式出售。虽然也能得到一些效益,但如能充分发挥技术的作用,毫无疑问,将会得到更高的经济效益。

在未开发利用的化学元素中,铀的经济价值是相当高的。它是原子能工业(含核电站)的重要核燃料。按1985—1986年国际铀价来看,一吨八氧化三铀约4万美元(前几年铀的最高价可达10万美元),国内价格还要高出许多倍,金属铀的价格更高。铀价随其它能源的来源情况而变化。随着各国核电事业的发展,铀的需要量不断增加,铀价仍会有上升的趋势。随着我国核电站的发展,将来势必需要大量的铀。一个100万千瓦的反应堆需要几百吨铀。预计九十年代以后核电站的发展速度将加快。因此,需要有足够的铀储备。日本由于陆地缺铀资源,为了得到更多的铀核燃料,他们集中力量进行海水提铀的研究,并于1986年4月在日本香川县建成年产10kg铀的海水提铀模拟厂,与日本相比,我们现在地下浓缩海水中的铀浓度要比海水中的高得多,更有利于提取铀。而且

地下浓缩海水水源可以不断得到补给。因此,从地下浓缩海水中提铀是有发展前途的(不包括沉积物中的铀源)。从现有技术来看,每个盐场从综合利用角度考虑,把地下浓缩海水中的铀提取出来,也是完全有可能的。当前主要是要摸清资源,然后再进行开发利用。

据初步分析,地下浓缩海水中的锂浓度约为海水的两倍。如果再进一步富集,则比海水中的锂易于进入实用化。锂的用途很广,锂盐大量应用于电解铝生产,航天工业中已广泛应用锂铝和锂镁合金,锂电池已发展成为一种新能源,目前锂有相当大部分的锂用于生产彩电的显象管。近几年来国际上锂工业有起伏,但日本锂的消费量却逐年增加,其原因就是大量用于生产彩电显象管。从长远来看,锂是核聚变的原料。据说每1兆瓦就需200—1000吨锂,世界已探明的锂储量约为240万吨,显然这一储量是不充裕的。我国也是锂生产国之一,锂储量盐湖(含浓缩海水)比陆地多。据不完全统计,约占2/3以上,但目前从地下咸水或从盐湖水中生产的锂在我国锂生产中占的比例不大,故加快开发地下浓缩海水(含盐湖)中的锂有重要的现实意义。

碘是我国急需的一种化工产品。现国内年需要量约600吨,由于我国严重缺碘资源,碘年生产量只有130余吨。因此,国内碘价格昂贵。据了解,碘的价格约6—8万元/吨。我国急需寻找新的碘资源,而地下浓缩海水中碘浓度约比海水中高4—13倍,如果再经过富集,高于海水100倍以上,就有工业开采价值。

硼大量在搪瓷工业和医药卫生中用作消毒剂,在食品工业上也可作为防腐剂,故我国对硼的需要量也较大。据了解,我国硼矿并不多,硼产量还远远满足不了当前我国的需要。而地下浓缩海水中硼浓度约为5mg/L,如果与提取高纯镁砂结合起来综合利用,则既可提高地下浓缩海水的综合提取程度,又可增加一定的经济效益。

上面介绍的仅仅是已知的几种化学元素,

对它们的了解也是很不全面的,而且地下浓缩海水中可能还有许多未知的、经济价值又较高的化学元素(如重水及稀散元素钼、钒、钴、镍等),有待于进一步调查。由上所述,不难看出,地下浓缩海水中化学资源的开发利用是大有发展前途的。如果有关领导部门重视,充分发挥山东海洋科技力量较强的优势,全面规划,那么,地下浓缩海水中化学资源的开发对山东的经济发展将产生深远的影响。

四、地下咸水在国内外的利用概况¹⁾

迄今,海洋中化学资源的开发利用主要是指海水中的化学资源。早在二十世纪三十年代英、美等国就从海水中提出了溴和镁,并形成了较大规模的工业化生产能力,直至今日。此后,沿海不少国家均相继从海水中提取溴和镁,特别是日本,生产速度发展最快。尤其是在高纯镁砂的研制和生产方面,居领先地位。由于某些国家不断发现新的资源,如美国从七十年代后就改为从地下咸水(含盐湖)中生产溴。日本自七十年代也开始从地下咸水中生产碘,年产6000余吨,据说,目前已超过万吨,其产量远远超过智利而居世界首位。可见,地下咸水中,由于化学元素浓度一般比海水中高,故从地下咸水中开发化学资源,易于实现工业化生产,而且成本低于海水。我国发现地下咸水(含地下浓缩海水)虽有不少处,但能形成生产能力的不算多,仅四川自贡等地生产部分井盐及溴、碘、锂等产品,而且产量并不大。从资源的分布范围来看,莱州湾沿岸地下浓缩海水资源在我国来说,是比较突出的。据了解,莱州湾地下浓缩海水开发的主要产品除氯化钠等产品外,近年来,溴素的生产得到了迅速的发展。1988年山东已从地下浓缩海水中生产了4,000—5,000余吨溴素,居全国首位。而且在“七五”期间将形成8,000余吨的生产能力,这样就能逐

1) 地下咸水为地下含盐水的统称。

步缓和溴素需求量的紧张局面。就目前来说,溴素产品(含系列产品)的生产给盐化工的发展带来了希望。由此可见,如果有计划地加强从地下浓缩海水中提取更多的化学元素的技术研究,使之在一定时间内形成生产能力,将会大大推动盐化工业的发展,并可得到不可估量的经济效益。

五、对开发利用地下浓缩海水 化学资源的几点意见

1. 技术方面

(1) 从莱州湾沿岸地区主要盐场的地下浓缩海水中提取盐化工产品的综合利用程度均不高,只有少数盐场(如羊口盐场等)利用提溴后的浓缩海水排入盐池晒盐,对晒盐后的卤水(苦卤)进行提钾及制成卤块,还利用波美度和温度的不同,生产部分硫酸镁和芒硝,其它盐场大多是单一提取。相对说来,单一提取对降低成本和增加经济效益不利。如能实现更高层次的盐化工产品的综合提取,即氯化钠、镁、溴、钙、钾、铀、锂及碘等产品的综合提取,将会大大增加经济效益,这种设想看来是有可能实现的。第一步可以考虑铀、溴、氯化钠、钙、钾、镁及芒硝等产品的综合提取,第二步实现碱(纯碱和烧碱)铀、锂、碘、溴、氯化钠、钙、钾、镁及芒硝等产品的综合提取。到那时,各盐场的经济效益将会大大增加。上述的综合提取仅限于已知的几种元素。

(2) 地下浓缩海水的开发,一方面要保持原有的传统产品,并利用新技术不断改造传统产品;另一方面,盐化工要向精细化工产品发展,精细化工产品的产值和经济效益均较高。如溴素可制成无机和有机溴系列产品,主要用于医药、农药、熏蒸剂、灭火剂、阻燃剂及石油钻井清洗剂等。发展溴系产品的主要问题是质量问题,全国已有许多单位研制和生产溴系产品,有些单位由于存在急于求成的思想,有的产品在技术上没有真正过关,在生产上不免要走些弯路。因此,在发展溴系列产品时,技术问题应

放在首位考虑,以保证产品在对内对外市场上有竞争能力。

盐化工产品中量大、面广的镁系列产品用途很广,其中各种级别的氧化镁,价格从每吨几百元到6000元左右,氧化镁可用于耐火材料、橡胶、保温材料、绝缘材料以及其它高级添加剂。地下浓缩海水中含有大量镁,其浓度约6—7g/L,苦卤中的镁浓度更大,非常有利于发展镁系列产品(如氧化镁、碳酸镁、硫酸镁及氯化镁等),并将产生较大的经济效益。如羊口盐场按年用地下浓缩海水10 000 000m³计算,约100m³浓缩海水可得1吨氧化镁,其价格如平均按500元/吨算,10 000 000m³浓缩海水约可生产100 000吨氧化镁,产值为50 000 000元,利润若按10%计算,则每年可得5 000 000元的纯利润,这是非常可观的一个数字。发展镁系列产品与溴系列产品不同,工艺设备较简单,但在生产过程中需要用淡水,如果盐场淡水供应较紧张的话,发展某些镁系列产品就会有困难,当然可以发展一些盐场有条件生产的镁系列产品,或者从技术上加以研究,少用淡水或不用淡水就可生产某些镁化合物产品。这样,就可在莱州湾沿岸地区进一步发展盐化工。

(3) 对地下浓缩海水中的铀、锂、碘和硼等元素进行开发利用,在山东是完全有条件的,应充分发挥青岛海洋资源利用的科技力量。青岛某些单位(如中国科学院海洋研究所和青岛海洋大学等)对铀、碘等均已进行过10余年的研究。在富集剂(或称吸附剂)的研究方面已具有相当的基础,只要再进行一定时间的软技术研究,就有可能在“八五”的后期进入扩试阶段,以期在不远的将来进入实用化阶段。

我们在研究铀的富集过程中,研究过无定形氢氧化铝复合富集剂。据报道,与此相类似的富集剂能有效地富集锂。因此,可以利用这类富集剂对锂进行提取技术的研究。

硼可以结合生产高纯氧化镁时硼与镁的分离进行研究。由于对从海水中提硼的报道不多,故对地下浓缩海水中提取硼尚需进行一定

时间的软技术研究。

目前认为,吸附法是最有发展前途的提取方法。因此,利用吸附法解决提取技术是可行的。如对上述几种元素坚持进行一定时间的软技术研究,则有可能在“八五”期间有1—2种元素进入开发的阶段。

(4) 海水中钾的浓度为380mg/L,而海水中提取钾的研究已有50多年的历史,研究的方法虽有许多,但迄今仍未进入实用化阶段,主要还是生产成本高的缘故。而地下浓缩海水中钾浓度已达9克/L,大大高于海水中钾的浓度。目前,莱州湾某些盐场是用苦卤生产钾(利用蒸发结晶法),尚未见从地下浓缩海水中直接生产钾。我国海水提钾始于七十年代,中国科学院地质所和天津盐科所(其中海水综合利用部分现已归入国家海洋局海水淡化和海水综合利用所)最早进行了用斜发沸石从海水中提钾,但由于产品为氯化钾,市场售价较低,成本难以过关。据称,现已改为提取硫酸钾(其价格约比氯化钾高1倍),此技术已取得较大进展,正在进行扩大试验。由于地下浓缩海水中钾浓度高,利用斜发沸石生产硫酸钾是有可能的(浙江、山东等地均有斜发沸石矿)。从地下浓缩海水中提钾不需要改变介质条件,故采用此法较易实现与其它元素的综合提取,应尽快进行提钾技术的转移。

(5) 利用地下浓缩海水直接制碱。莱州湾沿岸地下浓缩海水浓度平均为 $12-15^{\circ}\text{Be}'$,利用它直接制取纯碱,可以实现碱、镁、钙等的综合利用,组成一个轻化工联合企业,并可形成一个地区的特点。国家重点制碱地之一就建在山东潍坊北部,应充分利用这个条件把盐化工大大向前推进一步。

(6) 制盐后的苦卤综合利用可与提取长效氮、磷、镁、钾复合肥料和新型微量元素肥料及土地改良剂结合起来。

(7) 莱州湾沿岸盐场在发展盐化工时,遇到的一个大问题就是淡水的来源问题。盐场普遍缺乏淡水,这个问题如不彻底解决,发展盐

化工就要受到很大的限制。由于大部分化工产品离不开淡水(冷却水除外),而盐场要有大的发展,就必需需要发展盐化工,如何解决上述矛盾,我们认为是否可以发展一些少用或不用淡水的化工产品。因此,就需要在技术上进行创新。

2. 管理方面

(1) 海水化学资源的开发利用与其它资源的开发利用不同,它尚未形成一个完整的海洋产业。从目前的情况来看,无论是海水还是浓缩海水均着重于传统产品的开发,这在形成一个完整产业过程中是必然的。

但是要想完成一个独立的海洋化工产业,仅限于传统产品的开发是不够的,因为传统产品量大,易于形成生产能力,但经济价值并不高,而对技术上尚不完全成熟、还需进行技术投资的某些化学资源来说,它们潜在的经济价值很高,如铀、碘、锂等元素就是这样。对这些元素的开发实际上是属于技术储备性的。而地下浓缩海水中这些元素的浓度高于海水,与海水相比较,易于进入开发阶段。从目前的情况来看,青岛一些单位对某些元素已进行过多年的研究,如继续进行投资,则在不久的将来进行开发是完全有可能的。当然,技术投资的重点要着眼于近期项目(如溴和镁等)的开发研究,即以近为主,兼顾远的,有一定的技术储备,使地下浓缩海水化学资源的开发有持续力和后劲。

还有一点要特别提出的是一些企业部门对如何处理好开发新产品与技术投资之间的关系,尚有不足之处。企业部门往往着眼于技术转让的项目,这固然是完全必要的,但现行的科技拨款方式改变后,如果处理不好上述关系,新产品的开发要依靠科学技术的进步这句话就要落空,同时也必然要影响到企业发展的后劲,科技人员的积极性也不能得到充分的发挥。

(2) 在选择提取何种元素时,着眼点要从我国资源和经济上考虑。目前莱州湾各盐场大力发展溴素生产,就是从我国的需要和经济效益较高这一点来考虑的。从我国资源情况来考

虑,应重视地下浓缩海水中钾的提取研究。莱州湾沿岸地下浓缩海水中存在高浓度铀,意味着莱州湾沿岸平原沉积物可能存在铀源。尽管我们作了些调查,但不能说对资源情况已很清楚。因此,应抓住这个对我国能源结构和经济发展有重要影响的元素铀,进行全面调查,以利于更快、更好地开发铀这个元素。

(3) 对地下浓缩海水化学资源开发利用的性质要有一个正确的认识。研究提取海水中化学资源的方法,对地下浓缩海水固然能起到借鉴的作用,但由于后者是一个高盐度的复杂化学体系,要完全解决化学资源的提取和综合利用,难度较大。因此,需要各级领导的积极支持,采取等待的态度或想在一个早晨就解决问题是不现实的。我们呼吁具有远见卓识的有关

领导正视我国现状,大力加强应用技术基础研究,使开发的技术真正建立在技术进步和有后劲的基础上,并有我国的特色。我们相信,地下浓缩海水化学资源的开发,在不久的将来会出现新的转机。

总之,莱州湾沿岸地下浓缩海水是一个丰富的液体矿床,要把有价值的化学元素开发出来,需要有关领导、企业和科技人员共同努力,才能在不长时间内,为振兴山东和我国的经济作出贡献。

主要参考文献

- [1] 傅美兰, 1985。莱州湾滨海平原地下卤水化学成分特征及形成机理。水文地球化学理论与方法的研究。地质出版社, 126—130。
- [2] 周仲怀、徐丽君, 1986。海水化学资源利用的现状和意见。海洋科学 10(6): 57—61。