

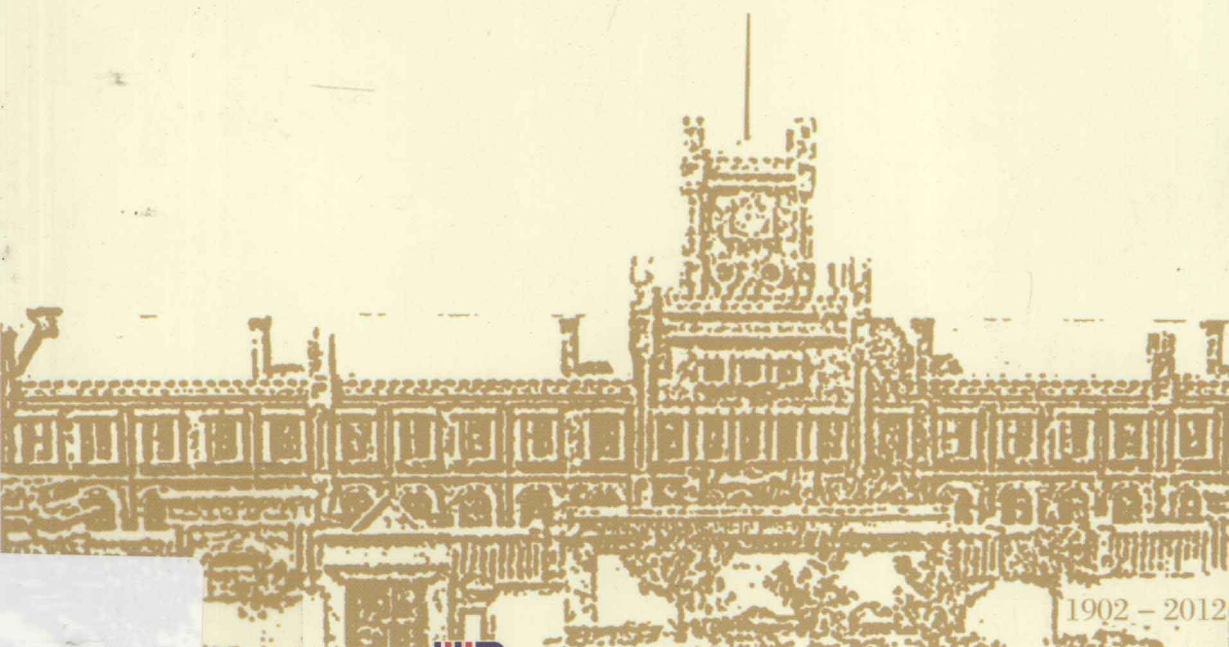
大学建校 110 周年学术文库

盐湖化工基础及应用

Basis and Application of Salt Lake Chemical Industry

程芳琴 主 编

程文婷 成怀刚 副主编



1902 - 2012



科学出版社

盐湖化工基础及应用

Basis and Application of Salt Lake Chemical Industry

程芳琴 主 编

程文婷 成怀刚 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了盐湖化工过程中所涉及的技术和理论,其目的在于详细地阐述盐湖开发的相关知识。其中,第1章对中国盐湖资源的研究和产业化现状进行了阐述。第2章介绍了卤水体系的相平衡理论,重点阐述了二元、三元和四元水盐体系的相图知识,特别是盐湖领域若干典型的相图及其应用方法。第3章详细介绍了盐湖工业结晶热力学和动力学的相关概念,并举例说明了温度、过饱和度等因素对结晶过程的影响。第4章和第5章在介绍浮选基础概念和理论的同时,着重介绍了可溶盐浮选的有关理论和研究进展。

本书可供盐湖化工方向的研究者、本科及大专院校学生以及相关领域的科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

盐湖化工基础及应用/程芳琴主编,程文婷,成怀刚副主编. —北京:科学出版社,2012

(山西大学建校110周年学术文库)

ISBN 978-7-03-033946-1

I. ①盐… II. ①程… ②程… ③成… III. ①盐湖-化学工业-研究-中国 IV. ①P942.078

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第057521号

责任编辑:杨震 周强 丛洪杰 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年4月第一次印刷 印张:20 3/4

字数:421 000

定价:69.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《山西大学建校 110 周年学术文库》序言

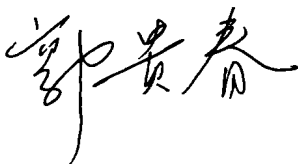
2012 年 5 月 8 日,山西大学将迎来 110 周年校庆。为了隆重纪念母校 110 年华诞,系统展现近年来山西大学创造的优秀学术成果,我们决定出版这套《山西大学建校 110 周年学术文库》。

山西大学诞生于“三千年未有之变局”的晚清时代,在“西学东渐,革故鼎新”中应运而生,开创了近代山西乃至中国高等教育的先河。百年沧桑,历史巨变,山西大学始终与时代同呼吸,与祖国共命运,进行了可歌可泣的学术实践,创造了令人瞩目的办学业绩。百年校庆以来,学校顺应高等教育发展潮流,以科学的发展理念引领改革创新,实现了新的跨越和腾飞,逐步成长为一所学科门类齐全、科研实力雄厚的具有地方示范作用的研究型大学,谱写了兴学育人的崭新篇章,赢得社会各界的广泛赞誉。

大学因学术而兴,因文化而繁荣。山西大学素有“中西会通”的文化传统,始终流淌着“求真至善”的学术血脉。不论是草创之初的中西两斋,还是新时期的多学科并行交融,无不展现着山大人特有的文化风格和学术气派。今天,我们出版这套丛书,正是传承山大百年文脉,弘扬不朽学术精神的身体力行之举。

《山西大学建校 110 周年学术文库》的编撰由山西大学科技处、社科处组织,将我校近 10 年来的优秀科研成果辑以成书,予以出版。我们相信,《山西大学建校 110 周年学术文库》对于继承与发扬山西大学学术精神,对于深化相关学科领域的研究,对于促进山西高校的学术繁荣,必将起到积极的推动作用。

谨以此丛书献给历经岁月沧桑,培育桃李芬芳的山大母校,祝愿母校在新的征程中继往开来,永续鸿猷。



2011 年 11 月 10 日

前 言

“盐湖化工基础及应用”是资源循环科学与工程的一门重要专业课。本书是在《水盐体系相图及其应用》、《浮选界面化学》基础上,通过多年的研究和积累,以及研究生培养实践而形成的。

盐湖资源作为不可再生资源,是在错综复杂的地质条件下形成的。盐湖资源包括许多重要化学成分,是多种无机化学品的原料。目前,人们已经从盐湖中大量开发出石盐、碱、芒硝和钾、锂、镁、硼、溴、石膏等基本化工原料。但是,由于我国盐湖资源主要采取单一开发模式,其他共生及伴生矿产资源的有效利用程度很低,例如铷、铯、钨、锶、铀等资源尚待开发。如何有效开发利用这些不可多得的资源,实现资源综合利用,节能减排,增强可持续发展能力,将是各级政府、企业和科技人员亟待解决的重要问题。

开展资源综合利用是国民经济和社会发展中一项长远的战略方针,对于贯彻落实节约资源和保护环境的基本国策、缓解工业化和城镇化进程中日趋强化的资源环境约束、提高资源利用效率、加快经济发展方式的转变具有重要意义。盐湖资源综合利用产业作为发展循环经济的重要载体和有效支撑,是战略性新兴产业的重要组成部分,具有广阔的发展前景。实现盐湖资源的综合利用应以氯化钾生产为龙头,综合利用镁资源,开展盐湖老卤中硼、锂等的回收,实现盐湖资源的最大利用率,减少固体和液体废物排放。

本着以上原则,本书在对中国盐湖资源的研究和产业化现状进行阐述的基础上,围绕盐湖资源开发利用过程中涉及的技术单元,包括地表卤水与地下卤水开采、溶解、分离、浮选等主要生产环节,介绍了其相关的技术和理论问题,内容包括盐湖生产过程中相图的应用、盐湖工业结晶热力学和动力学、可溶盐浮选的理论 and 研究进展、溶液物理化学性质对捕收剂胶体状态、在气/液界面和固/液界面吸附的影响、界面水结构对可溶盐浮选的影响以及混合捕收剂在钾盐浮选中的应用。每部分内容都是先以基础概念作为切入点,再引入相关理论,最后以编者在实验室以及工厂亲自做的实验示例,进一步加深读者对理论的学习和理解。本书为实现盐湖资源的综合利用,建立起以盐湖资源为原料的庞大的盐湖化工产业体系提供技术参考,并为提高盐湖化工生产经济效益奠定基础,具有专业面广,涵盖科学、技术与产业化层面等特点。

程芳琴教授在多年盐湖研究的基础上,总结凝练出本书的编写提纲和框架,并在体系和内容上逐步完善成篇。本书主要编写人员有:成怀刚、赵静(第1、2章),

程文婷(第3章),王旭明、张洪满(第4章),李达、曹沁波(第5章)。此外,关云山、曹志强、薛宁、潘晓晨、张宁、朱翠琴、张子兴、孙阳、赵仲鹤、薄秋芳、冯硕、王金凤等参加了绘制插图、文字修改及校对等工作。全书由程文婷统稿,程芳琴审定。

在本书的编写过程中,山西大学副校长梁吉业教授、科技处处长董川教授给予了大力支持和帮助;金涌院士、于建国教授等专家在全国循环经济(资源循环科学与工程)教学研讨会上给予了指点;山西大学李华教授、郭彦霞副教授、杨凤玲副教授、焦勇副教授等参与了本书编写的前期讨论;青海大学张兴儒教授、王刚教授、杨基础教授、关云山教授、崔小琴、屠兰英、孙春艳、崔香梅等教师对本书的编写进行了两次讨论;2008~2011级研究生对此书提出了许多具有建设性的意见和建议。在此对支持和关心本书编写的老师和同学表示衷心的感谢!

本书编写过程中参考了大量的教材、专著和相关资料,在此对这些著作的作者表示感谢!

由于编者水平有限,不妥甚至错漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2012年4月于山西太原

目 录

《山西大学建校 110 周年学术文库》序言

前言

第 1 章 盐湖资源开发	1
1.1 中国盐湖分布	1
1.2 盐湖钠、钾工业	3
1.3 盐湖镁资源	4
1.4 锂、硼和稀散资源	5
1.5 盐湖生物和水资源	6
1.6 盐湖资源的综合利用和发展方向	7
参考文献	7
第 2 章 水盐体系相图	9
2.1 水盐体系相图原理	9
2.1.1 相律	9
2.1.2 水盐体系相图及表示法	9
2.1.3 相图分析与计算规则	10
2.2 典型卤水相图	11
2.2.1 二元水盐体系	11
2.2.2 三元水盐体系	18
2.2.3 四元水盐体系	26
2.3 相图在盐田晒矿工艺中的应用	42
2.3.1 运城盐湖卤水生产钠盐相图分析	42
2.3.2 察尔汗盐湖卤水晒制光卤石相图分析	45
2.3.3 大柴旦盐湖卤水制取软钾镁矾相图分析	47
2.3.4 罗布泊盐湖卤水制取硫酸钾相图分析	48
2.3.5 回收尾盐水晒制光卤石相图分析	51
2.4 相图在钾盐生产工艺中的应用	55
2.4.1 兑卤法生产 KCl	55
2.4.2 转化法生产 K_2SO_4	59
2.4.3 复分解法生产 KNO_3	64
2.4.4 热溶法分离 KCl 和 NaCl	66

2.5	相图在氯化钾正浮选工艺参数分析中的应用	69
2.5.1	光卤石加水分解析出氯化钾的原理	69
2.5.2	原矿组成对生产的影响	71
2.5.3	母液点对氯化钾收率的影响	74
2.5.4	温度对氯化钾收率的影响	79
2.5.5	回用精钾母液对生产的影响	81
2.5.6	氯化镁对卤水盐析的影响	83
2.5.7	回用尾盐水对生产的影响	89
	参考文献	91
第3章	盐湖体系中的结晶工艺	92
3.1	结晶的概念	92
3.1.1	结晶过程的主要特征	92
3.1.2	结晶方法	93
3.2	结晶热力学	96
3.2.1	溶解度	96
3.2.2	过饱和度	98
3.2.3	热力学平衡常数的计算	101
3.2.4	活度系数的计算	103
3.2.5	OLI 软件在热力学方面的应用	115
3.3	结晶动力学	123
3.3.1	晶体成核	123
3.3.2	晶体生长	140
3.3.3	NaCl 在自然条件下的结晶	147
3.4	KCl-K ₂ SO ₄ -H ₂ O 体系中温度对 K ₂ SO ₄ 结晶速率的影响	150
3.4.1	K ₂ SO ₄ 溶液中温度对结晶速率的影响	152
3.4.2	KCl-K ₂ SO ₄ 溶液中温度对结晶速率的影响	156
3.4.3	KCl-K ₂ SO ₄ 溶液中温度对 K ₂ SO ₄ 平衡析出量的影响	157
3.4.4	氯化钾存在时硫酸钾的结晶速率实验	159
3.5	KCl-MgCl ₂ -H ₂ O 体系中 KCl 的结晶	161
3.5.1	实验方案	162
3.5.2	离子积的计算	163
3.5.3	KCl 在不同溶液中的结晶	164
3.6	MgCO ₃ · 3H ₂ O 在 Na ₂ CO ₃ -MgCl ₂ 体系中的结晶热力学	168
3.6.1	过饱和度的计算	168
3.6.2	实验方案	170

3.6.3 温度对三水碳酸镁结晶的影响	171
3.6.4 过饱和度对三水碳酸镁结晶的影响	176
3.6.5 晶体生长机理讨论	181
3.7 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCl}_2$ 体系中的结晶动力学	182
3.7.1 过饱和度的计算	182
3.7.2 实验方案	183
3.7.3 OLI 软件计算的可靠性	183
3.7.4 温度和过饱和度对三水碳酸镁成核的影响	185
3.7.5 固-液界面张力的计算	187
参考文献	189
第 4 章 钾盐浮选及浮选理论	193
4.1 浮选及浮选过程	193
4.1.1 浮选概念	193
4.1.2 浮选过程	193
4.1.3 浮选效果影响因素	195
4.1.4 钾盐浮选的特点	198
4.2 溶液浮选化学	199
4.2.1 溶液的表面张力	199
4.2.2 表面活性剂及其特异性	201
4.2.3 固-液界面的吸附	206
4.2.4 浮选药剂	208
4.3 浮选基本原理	224
4.3.1 矿物表面的润湿性与可浮性	225
4.3.2 矿物的表面电性与可浮性	229
4.3.3 颗粒向气泡附着的热力学分析	231
4.3.4 颗粒向气泡附着的动力学分析	232
4.4 可溶性盐与捕收剂吸附机理探讨	235
4.4.1 离子交换理论	235
4.4.2 溶解热理论	236
4.4.3 表面水合理论	236
4.4.4 表面电荷理论	237
4.4.5 界面水结构理论	238
4.5 界面水结构理论研究进展	240
4.5.1 FTIR 光谱测定水结构的原理	240
4.5.2 不同溶液体系水结构的透射光谱研究	243

4.5.3	不同溶液体系水结构的衰减全反射光谱研究	247
4.5.4	水结构对溶液性质的影响	252
参考文献		254
第5章 钾盐浮选及应用实例		259
5.1	捕收剂浮选氯化钾	259
5.1.1	ODA/SDS/DDA 浮选氯化钾	260
5.1.2	ODA/SDS/DDA 修饰后的氯化钾表面接触角	261
5.1.3	ODA 与氯化钾晶体的吸附研究	264
5.2	混合捕收剂的开发与应用研究	280
5.2.1	阴阳离子混合药剂研究	281
5.2.2	不同碳链长度的混合胺研究	284
5.3	杂盐和矿泥对氯化钾浮选的影响	289
5.3.1	高浓度镁离子对氯化钾浮选的影响研究	289
5.3.2	氯化钠伴随氯化钾浮选行为的研究	299
5.3.3	含泥钾矿的浮选分离技术研究	304
5.4	钾盐浮选工艺应用实例	310
5.4.1	俄罗斯钾盐浮选工艺	310
5.4.2	加拿大钾盐浮选工艺	312
5.4.3	中国钾盐浮选工艺	313
参考文献		321

第 1 章 盐湖资源开发

世界盐湖资源的工业化开发始于 19 世纪,我国从 20 世纪 50 年代以后也开始了对盐湖的勘测和开发。如今,盐湖工业体系已经形成了钠、钾、镁、锂和硼等初级盐资源的开发格局,同时这些无机盐的二次加工产业也在发展之中。盐湖毕竟属于不可再生资源,随着各国资源保护意识的不断深化,盐湖资源的开发也逐渐走上了综合发展、全面利用的道路,对集约化的要求越来越高。

1.1 中国盐湖分布

世界上的盐湖主要分布在干旱地带,分为北半球盐湖带、南半球盐湖带、赤道非洲盐湖区以及南极盐湖区。其中北半球盐湖带的盐湖数量最多,尤其是亚非大陆上,包括非洲北部和中部、亚洲西部、北美大陆等,著名的盐湖如北非乍得湖、西亚的死海、中国的察尔汗和罗布泊盐湖、美国大盐湖和西尔斯湖。南半球和赤道也分布有一些盐湖。南半球盐湖带包括非洲南部、澳大利亚和南美洲西部,著名的盐湖如智利的阿塔卡玛盐湖。赤道盐湖主要分布在乌干达、肯尼亚和坦桑尼亚境内。南极盐湖区分布于南极北部。北半球盐湖带和南半球盐湖带基本上是与北半球干旱沙漠草原带和南半球干旱沙漠草原带相适应。赤道盐湖区地处东非大裂谷内,年降水量低于年蒸发量,也属于干旱气候区。而位于寒冷气候带的盐湖主要受盐泉补给和低温冷冻作用所致。

我国现代盐湖主要分布在大兴安岭、太行山、秦岭一线以西,根据盐湖的地貌环境、卤水成分和盐类资源的差异,大致可分为青藏高原区、西北区、内蒙古-东北区和东部分散区四个盐湖分布区,如表 1-1 所示。其中西藏、青海、新疆、内蒙古四省(自治区)的盐湖数量最多。按照卤水的化学组成,盐湖又可分为氯化物型、硫酸盐型、碳酸盐型和硝酸盐型四种化学类型。其中,硫酸盐型又分为硫酸镁亚型和硫酸钠亚型两种。总体上,西藏盐湖以碳酸盐-硫酸盐型为主,青海多为硫酸镁-氯化物型盐湖,新疆主要是硫酸盐型和硝酸盐型盐湖,而内蒙古则以碳酸盐型盐湖为主。

我国盐湖的特点在于化学资源丰富,富含稀有元素,钾、锂、硼、镁和钠的储量极大。特别是青海柴达木盆地的 33 个盐湖中,钾、锂、镁等无机盐总储量达 3780 亿 t,以初级产品计的潜在价值预计为 17 万亿元;新疆罗布泊盐湖的钾资源远景储量达 5 亿 t,并且具有品位高的特点;西藏扎布耶盐湖的锂盐资源也十分丰富,具有

很高的开发价值。盐湖资源一般包括卤水液体矿藏和盐类沉积固体矿藏两种,大多数情况下是液固共存的矿藏,但资源的开发多以液体卤水为原料,加工过程一般分为盐田过程和工厂加工两个过程。经过几十年的研究与不断改进和完善,归纳起来盐湖分离科学与技术主要有自然处理相分离、浮选、溶剂萃取、离子交换(吸附)、膜分离五个分支学科。

表 1-1 中国盐湖类型及其分布

	钾镁盐湖		特种盐湖		普通盐湖		硝酸盐-石盐湖		合计	
	个数	比率/%	个数	比率/%	个数	比率/%	个数	比率/%	个数	比率/%
青藏高原区	6	50	80	93	248	28.2	/		334	34.1
西北盐湖区	4	33.3	2	2.3	264	30.1	8	100	78	28.3
内蒙古-东北盐湖区	2	16.6	4	4.7	302	34.4	/		208	21.1
东部分散盐湖区	/	/	/	/	64	7.3	/		64 ^①	6.5
合计	12		86		878		8		984	

注: ①未计地下孔隙卤水湖。钾镁盐湖 $w(\text{KCl}) \geq 1\%$; 特种盐湖 $w(\text{KCl}) \geq 0.5\%$, $w(\text{LiCl}) \geq 300 \text{ mg/L}$, $w(\text{B}_2\text{O}_3) \geq 1000 \text{ mg/L}$ 。②普通盐湖的盐分包括盐、碱、芒硝等。

总体上,盐湖研究与开发分为四个阶段:19 世纪之前属于盐湖研究开发的萌芽时期,盐湖开发的主要形式是采集石盐以为食用;19 世纪中期国际上开始用物理化学手段去研究盐湖;20 世纪 50 年代以后盐湖的研究耦合了地质学、化工工艺学与生物学等多个研究领域,这个时期中国也开始了大规模的盐湖调查活动;70 年代以后盐湖研究进入了多学科大规模综合性的研发阶段,国内在 70 年代中期和 80 年代末期分别开展了两次对盐湖的系统分析和研究,化工工程、生物工程、热力学以及新的技术科学都开始融入盐湖科学。目前对盐湖的研究已经提升为一门独立的学科“盐湖学”,形成了较为成熟的钾肥、镁、锂工业体系。

中国盐湖矿产资源的大规模开发有三个典型范例。最早是山西运城解池,4600 多年以前就已经开始采收食盐;1949 年前主要生产 NaCl 及少量元明粉,之后逐渐开始产出硫酸镁、硫脲、洗衣粉等;2002 年后开始发展盐湖旅游业,形成了盐湖资源的综合利用产业。内蒙古吉兰泰盐湖是另一个综合利用的范例,有记载的食盐生产源于清乾隆元年,1965 年以后开始机械化制盐,以后逐步开始发展纯碱、金属钠、盐藻、卤虫、胡萝卜素等产业。察尔汗是目前开发最为成功的大型盐湖,1956 年在盐湖调查中发现其富含 KCl ,随后在当地建立盐田法钾肥厂,这成为我国盐湖钾业发端的标志;随后经历了近 40 年的零星生产历程,1996 年开始规模化统一经营,并成功研发出反浮选-冷结晶工艺;2002 年青海盐湖集团和昆仑集团

开始筹划产品多元化和深加工开发,逐渐形成了钾、镁、锂综合开发的生产格局。

盐湖资源的应用几乎涉及国民经济各部门,包括钾肥、纺织、制药、制革、玻璃、陶瓷、电子等农业和工业领域,在建材、冶金、石油化工乃至国防等部门也有广泛的应用。目前盐湖化学资源的开发中,钠、钾产业已具有较强的生产能力,取得了明显的经济效益,镁产业也正在发展之中,锂、硼资源的利用尚处于实验研究阶段。

1.2 盐湖钠、钾工业

盐湖钠资源的开发以山西运城盐湖和内蒙古吉兰泰盐湖为代表,主要产品分别是芒硝和纯碱。钾则是更具经济价值的盐湖资源,已成为最主要的盐湖产品,现阶段开发最为充分的是青海柴达木地区的盐湖,其次为新疆罗布泊盐湖。但由于地域、交通等因素的制约,我国钾盐产业发展缓慢,70年代以后不得不开始实施钾肥进口。随着“七五”期间地矿部门的第二轮钾盐资源大调查,我国盐湖钾资源开发才逐渐扩大规模,之后随着西部大开发政策的实施,盐湖钾开发进展迅速。尤其是在柴达木盆地,已有青海盐湖集团、中信国安科技发展有限公司、青海中航资源有限公司和滨地钾肥股份有限公司等企业先后实现技术突破,产能不断提升。新疆罗布泊也建成了以硫酸钾为主要产品的盐湖钾肥生产基地,形成了成熟的技术路线。

钠和钾的提取技术比较类似,都是以盐田摊晒为主,柴达木地区察尔汗盐湖的提钾工艺是最为典型的制盐流程:以晶间卤水为原料,首先经盐田蒸发结晶生产光卤石原矿,再以光卤石矿为原料加工生产氯化钾;加工工艺有多条路线,目前应用较多的有反浮选-冷结晶法和冷分解-浮选法,其次为兑卤法、热溶法、冷分解-洗涤法等。其中,浮选分离方法在钾钠及硼酸盐矿物的分选方面已经取得了巨大的成功,一般是用盐酸十八胺作捕收剂,氯化钾进入浮选泡沫中,所得氯化钾精矿再经洗涤除去氯化钠和氯化镁母液,干燥后得到肥料级氯化钾产品。

从盐湖卤水中提钾的方法还有很多种,如化学沉淀法,根据各种钾盐的溶解度特性,利用沉淀剂使可溶钾以难溶钾的形式沉淀析出,所用沉淀剂包括二苦酰胺、四苯基硼化物、高氯酸盐、氟硅酸、石膏、磷酸盐等。又如溶剂萃取法,采用有机溶剂作为钾的富集剂。或者如沸石法,通过沸石离子交换制得富钾溶液,再通过萃取结晶法分离制得钾产品。然而这些提钾技术在工业应用上尚有待实践检验,还需要进一步突破经济关和环保关。

目前在钾盐生产过程中,最主要的问题是固废和液废的排放。盐田生产光卤石时每生产1t光卤石就会有8~12t的含镁废液产出,随后的加工过程中每生产1t钾肥的排水量也达到几十吨,由于产业链延伸短,因此盐湖资源的综合利用水平还有待提高。

1.3 盐湖镁资源

目前盐湖矿产资源实现规模化开发利用的只有钠盐和钾盐。2006年西部矿业集团在察尔汗盐湖建立试验基地,开始进行镁资源的开发。然而在此之前,镁实际上都是作为一种废弃资源予以排放的,富镁的老卤没有得到有效利用。尤其是柴达木地区的盐湖,镁资源保有储量 $4.782 \times 10^{12} \text{ t}$,由于多年累积排放,存放老卤的团结湖面积已由原来的 10 km^2 扩大到 120 km^2 ,甚至污染了团结湖附近原有的氯化钾矿床。2003年以后,由于排卤量急剧增加,老卤又被排放到南霍布逊湖,造成了南霍布逊湖老卤回流淹没藏格钾肥厂矿区约 60 km^2 的后果。目前,察尔汗盐湖地区生产钾肥每年需要排放的富镁老卤高达 1.2 亿 m^3 ,镁资源已经成为镁害,镁的开发利用已成为各界关注的焦点。

盐湖镁资源的存在有多种形式,最主要的是水氯镁石,卤水天然蒸发即可制得,是盐湖镁产品开发最主要的原料,可用于制作各种镁盐,水氯镁石脱水后还可生产镁砂、电解镁以及镁合金、镁稀土合金等下游高值化产品。这可以借鉴美国大盐湖的经验,以盐湖老卤制取的水氯镁石为原料,热解生产粉状氧化镁和盐酸,再将粉状氧化镁水化处理生产高纯氢氧化镁,然后生产轻烧氧化镁、重烧氧化镁等系列产品,形成镁产品产业链。

我国以卤水镁资源开发的主要产品有六水氯化镁、硫酸钾镁肥和阻燃级氢氧化镁等,曾有厂家采用光卤石脱水-电解法制取金属镁,原青海昆仑镁盐有限责任公司也曾生产高质量阻燃级氢氧化镁,青海中信国安科技发展有限公司正在较大规模地生产硫酸钾镁肥。目前,我国盐湖镁资源的应用研究取得了一些新成果。首先是利用氯化镁以电解生产金属镁,青海盐湖集团研制了六水氯化镁反应-结晶耦合脱水工艺,已于2004年建成年产 1500 t 规模的无水氯化镁工业示范装置。另外,西部镁业科技发展有限公司掌握了水氯镁石制取高纯镁砂的技术;中信国安科技发展有限公司也发展了利用水氯镁石,采用干燥、煅烧生产氧化镁,副产盐酸的工艺流程。2006年河南兴发镁业有限公司利用察尔汗盐湖卤水水氯镁石为原料,采用天津科技大学的研究成果,建成年产 3000 t 热解法制高纯活性氧化镁的工业化试验装置。

但总体上讲,由于受开发成本和技术水平的限制,盐湖镁资源的开发利用目前还不够充分。盐湖镁资源开发利用过程中,基础研究的报道较多,包括加工工艺、表面改性、复合材料制备等,然而产业化报道很少。事实上,盐湖镁资源开发的滞后已经影响了钾、锂、硼、溴、碘等资源的可持续开发和综合利用,成为盐湖资源综合开发利用的瓶颈,镁资源的开发还需要做进一步的研究工作。

1.4 锂、硼和稀散资源

我国盐湖锂和硼资源主要分布于青藏高原的盐湖中,西藏扎布耶盐湖和班戈-杜佳里湖是主要的碳酸盐型锂硼盐湖,柴达木盆地和藏北的扎仓茶卡、鄂雅错、比洛错则富含硫酸盐型锂硼资源。表 1-2 列出了我国主要盐湖的锂储量。

表 1-2 我国主要盐湖锂储量及化学组成

组分	青海柴达木					西藏扎布耶	
	察尔汗	大柴旦	东台吉乃尔	西台吉乃尔	一里坪	南湖	北湖
Na	2.37	6.92	5.13	8.26	2.58	10.12	9.81
K	1.25	0.71	1.47	0.69	0.91	2.44	2.05
Mg	4.89	2.14	2.99	1.99	1.28	0.0004	0.002
Li	0.0031	0.016	0.085	0.022	0.021	0.111	0.146
Ca	0.051	—	0.02	0.031	0.016	—	—
SO_4^{2-}	0.44	4.05	4.78	1.14	2.88	3.62	4.67
Cl	18.8	14.64	14.95	16.17	14.97	11.98	11.78
B	0.0087	0.062	0.11	0.018	0.031	0.244	0.200
Mg/Li(镁锂比)	1577.4	134	35.2	61.0	90.5	0.0036	0.014
LiCl 储量/万 t	995	24.3	55.3	178.4	267.7		

如果以总含量来计算,仅柴达木盆地的锂储量就占世界盐湖锂总储量的三分之一,但我国盐湖大多含有很高的镁,而高镁锂比盐湖的利用又是一个世界性难题,技术可操作性较低,致使多年来我国盐湖锂硼产业发展缓慢。1997 年,智利阿塔卡玛盐湖提锂成功,其低廉的价格对国内外市场冲击都极大,这间接地促进了我国盐湖锂硼研究的发展。盐湖主要的稀散元素有溴、碘、铷、铯等,开发程度较低,尚处于实验室研究阶段。

中国的锂市场长期以来表现出对外依存度大的特点,在市场上难以形成定价优势。近年来,我国一些高新技术企业在柴达木盆地大型盐湖分布区利用丰富的盐湖资源研发、生产碳酸锂产品,目前已初步形成规模化生产能力,为我国大规模开发利用盐湖资源奠定了技术基础。中国盐湖锂资源的开发研究主要集中在西藏扎布耶盐湖和青海台吉乃尔盐湖。2005 年和 2007 年,扎布耶盐湖和西台吉乃尔盐湖分别建成了碳酸锂生产线。扎布耶盐湖卤水为碳酸盐型,镁锂比只有 0.02,因此锂资源开发工艺比较简单。扎布耶盐湖由西藏矿业发展股份有限公司开发,制卤阶段利用了当地冬季丰富的冷资源,从卤水中除去大量芒硝和泡碱,结晶阶段采用太阳池技术,利用当地丰富的太阳能资源来加热锂饱和卤水,直接得到品位

70%左右的碳酸锂。西台吉乃尔盐湖则由中信国安科技发展有限公司开发,采用煅烧法分离锂镁。

国内研究者对盐湖锂硼资源的利用主要聚焦于卤水的锂镁分离上,研究方法包括沉淀法、吸附法、萃取法、纳滤膜法等,而研究最多的沉淀法又可细分为碳酸盐沉淀法、铝酸盐沉淀法、硼镁和硼锂共沉淀法等;吸附法包括二氧化锰离子筛法回收锂、离子交换树脂吸附法提取硼酸等技术形式;萃取法主要是指 TBP 法萃取盐湖卤水中的锂。但这些方法的成熟性和经济性还有待于在实际应用中验证,如沉淀法和煅烧浸取法存在工艺流程复杂和耗能高等缺点,而离子交换法和溶剂萃取法由于缺乏高效的离子交换剂和萃取剂尚难实现工业化。

从卤水提取硼的方法主要包括浮选法、吸附共沉淀法、离子交换法、酸化沉淀法、分步结晶法及溶剂萃取法等,工业上常采用酸化法、沉淀法和分步结晶法。沉淀法是利用酸将卤水中的硼转化为硼酸,或用氧化镁、石灰乳等沉淀剂形成硼酸盐沉淀来提取硼。萃取法多是采用 1,3-二元醇反应生成中性酯,再利用碱性水溶液分解生成偏硼酸钠,或是在碱性介质中与二元醇、邻苯二酚和水杨醇等生成络合硼酸盐,或用一元醇以物理溶解法萃取、浓缩制得硼酸。分级结晶法则是利用硼酸及硼酸盐具有溶解度随温度变化较大的特点,于碳酸盐型盐湖中提取硼。

目前中国盐湖锂硼资源开发还存在一些问题,表现在产品单一、经济效益差、开发过程中环境保护压力大等。国内科研单位、企业的研究大多数仅停留在实验室研究阶段,开发经济、高效、绿色环保的分离提取技术将是今后的工作重点。

1.5 盐湖生物和水资源

除了盐湖化学元素资源以外,盐湖生物资源和水资源也是盐湖开发的重要组成部分。盐湖生物资源包括卤虫、盐藻、螺旋藻、卤蝇、嗜盐菌、嗜碱或嗜盐碱细菌等,具有很高的潜在经济价值。在 20 世纪 70 年代以前,盐湖生物资源受重视程度不高。随着世界性盐湖学术活动的发展,盐湖生物逐渐在国内引起重视,但长期以来主要集中于生物学研究的层次上,很少涉及应用研究。80 年代以后,国内开始研究内陆盐水生物资源的利用,目前主要的利用形式是以浮游生物开发鱼虾饵料。国内已经开始对盐藻和盐卤虫的开发进行工业化试验,特别是盐藻的人工培植,未来有望形成以盐湖、盐田、盐藻、卤虫、螺旋藻为特征的新盐湖农业体系。盐田生物的另一个应用是辅助制盐,如控制盐田中盐藻、菌的繁殖,使蒸发池泥土的表面形成黏稠的生物垫层,可防止盐田池底渗漏;控制菌类繁殖可使卤水着色,增加对太阳辐射的吸收,强化蒸发;通过控制卤虫繁殖能够防止石膏沉积、抑制对盐田生产有害的隐杆藻等。

盐湖工业的发展对水的需求很大,这使得在盐湖资源的开发过程中,盐湖生态

需水成为首要的环保问题。盐湖开发的另一个问题是废水的处理及排放,要求在生产过程中避免二次污染,保证良好的环境效益。有研究表明,干盐湖生态只有靠地下水及丰水季节的地表水补给才能维持盐水均衡,卤水湖的生态也只能依靠地表水的补给来维持,干盐湖与卤水盐湖共存的盐湖区,如察尔汗盐湖、马海盐湖,务必要保障一定量的地表水补给干盐湖中的卤水盐湖,保证卤水湖不致干涸的生态需水量。可以说,盐湖地区的生态是非常脆弱的,协调工农业发展与生态需水的矛盾是未来发展中的一项重要而紧迫的任务。

1.6 盐湖资源的综合利用和发展方向

盐湖是一种综合性资源,除了矿产、生物资源以外,还具有极高的旅游、医疗、科研价值,因此开发中一定要重视合理利用和综合开发,同时要求保护生态环境。

运城盐湖由于数千年的制盐和几十年的芒硝开采,盐湖镁离子富集现象显著,已经开始影响主要产品芒硝的质量和产量。柴达木的察尔汗盐湖,近半数钾资源也已经开始贫化。这促使国内的研究和政府机构逐渐注意到盐湖资源综合利用的重要性。例如,2010年《青海省柴达木循环经济试验区总体规划》就提出要以盐湖化工为龙头,通过产业链纵向延伸和横向拓展,实现盐湖资源的综合利用和平衡开发,促进循环经济区域发展,计划到2020年,形成氯化钾、硫酸钾镁肥、纯碱、烧碱、金属镁等各级产品全面开发的新格局。

盐湖的综合利用可以借鉴国外的成功经验,如美国大盐湖经过近140年的矿产、生物、相化学、水化学、气候学、生物学和工程技术研究,才建立了世界闻名的钾钠镁联合产业和卤虫大产业,年总产值约10亿美元。有报道从技术研发的角度提出了未来的发展方向,包括低品位钾矿的开发利用、工业化低成本提取锂、水氯镁石脱水技术、从硫酸盐型盐湖提取硫酸钾、盐湖产品深加工技术、尾液的回收利用技术,以及钾、硼、锂、溴、碘、铷的综合利用技术等。同时,盐湖资源的利用不仅要考虑钠钾镁等阳离子资源的开发,而且要考虑氯、硫酸根等盐湖大宗阴离子的平衡问题。

参 考 文 献

- 白建斌. 2010. 世界盐湖的研究现状及典型区域古气候环境演变. 湖南师范大学硕士学位论文.
- 陈辉, 隆浩. 2009. 柴达木盆地盐湖区水资源利用与生态需水研究. 青海师范大学学报(自然科学版), (4): 58-61.
- 陈婷, 闫书一, 康自华. 2007. 我国盐湖卤水提锂的研究进展. 盐业与化工, 36(2): 19-21.
- 程芳琴, 成怀刚, 崔香梅. 2011. 中国盐湖资源的开发历程及现状. 无机盐工业, 43(7): 1-4, 12.
- 冯博博, 李萍. 2009. 察尔汗盐湖氯化镁资源开发及工程化试验. 盐业与化工, 38(6): 5-7.
- 付焱, 钟辉. 2010. 沉淀法分离高镁锂比盐湖卤水的研究现状. 矿产综合利用, (2): 30-33.