

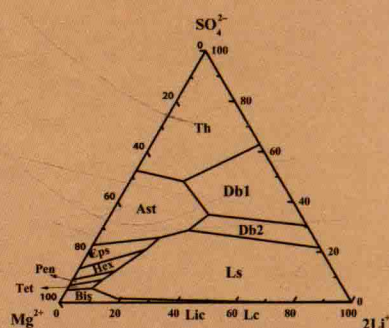
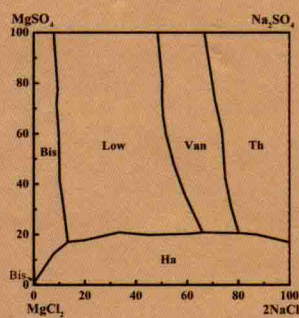
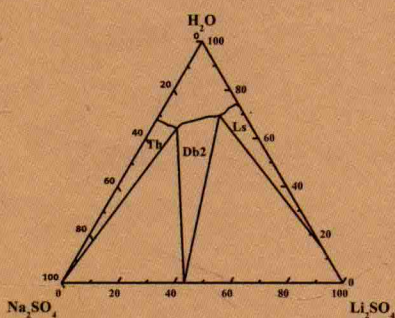


天津市科协资助出版



柴达木盆地盐湖卤水体系 介稳相平衡与相图

邓天龙 王士强 郭亚飞 著



科学出版社

天津市科协资助出版

柴达木盆地盐湖卤水体系 介稳相平衡与相图

邓天龙 王士强 郭亚飞 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以青海柴达木盆地盐湖卤水提钾后的老卤资源为研究对象,结合盐湖区冷能、风能和太阳能等自然资源,系统地阐述了老卤五元体系及其子体系多温多体系介稳相平衡与相图及其溶液物化性质。本书对于揭示盐湖中发生的卤水蒸发、结晶沉积、溶解转化,预测盐湖演化及其环境变化,促进盐湖卤水资源综合利用的系统性、配套化和精细化分离具有指导意义。同时,对于推动盐湖化工、盐湖化学、盐湖地球化学相关交叉学科领域发展具有理论价值。

本书可作为盐湖化学化工研究的科技人员,化学工程、化学工艺、无机化学、物理化学、海洋化学、地球化学等专业的教师、研究生、本科生和盐湖生产人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

柴达木盆地盐湖卤水体系介稳相平衡与相图 / 邓天龙, 王士强, 郭亚飞著. —北京: 科学出版社, 2017. 4

ISBN 978-7-03-049008-7

I. ①柴… II. ①邓… ②王… ③郭… III. ①柴达木盆地-盐湖卤水-相平衡-研究②柴达木盆地-盐湖卤水-相图-研究 IV. ①TS392

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 141117 号

责任编辑: 王 运 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 耕者设计工作室

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>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017 年 4 月第一次印刷 印张: 19 1/2

字数: 460 000

定价: 156.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

我国拥有丰富的卤水资源，特别是在我国西部地区，盐湖资源是当地的优势资源，也是我国重要的战略资源，对其科学合理的开发利用对于促进区域经济的快速发展、保障相关战略资源的储备等具有重要意义。

众所周知，水盐体系相平衡与相图是盐类矿物分离提取的重要理论基础。利用水盐体系相平衡研究成果，不仅可以预测卤水体系盐类的析出、溶解等相转变行为，而且可为卤水开发的蒸发、冷冻、兑卤和结晶等工艺提供科学依据。值得注意的是，大量的盐田生产实践表明，盐湖卤水蒸发过程中普遍存在介稳现象，导致盐类的结晶顺序与稳定平衡相图出现偏离。然而，迄今为止，国内外涉及水盐溶液体系介稳相化学的相关著作实属罕见。

《柴达木盆地盐湖卤水体系介稳相平衡与相图》一书，以我国柴达木盆地盐湖提钾后老卤为研究对象，并考虑到当地的自然条件，基于利用当地冷能、风能和太阳能资源思考，通过创新实验研究方法和手段，系统深入地开展了复杂卤水体系 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 及其子体系的多温介稳相平衡及其溶液物理化学性质的实验及预测研究，获得了该五元体系及其子体系多温介稳相图以及相关溶液物理化学性质参数，揭示了盐湖卤水结晶沉积、溶解转化等的过程机制，为我国柴达木盆地盐湖老卤资源的综合利用提供了十分重要的热力学基础数据。

该著作是中国科学院“百人计划”入选者、天津市特聘教授邓天龙博士领导的科研团队主持完成国家自然科学基金重点项目（20836009）所取得的系列成果之一。

该著作的出版，对于推动我国盐湖介稳相平衡与相图的科学研究、促进盐湖卤水资源的合理利用，具有重要参考价值。

邓祥

中国工程院院士

2017年3月

前 言

青海柴达木盆地盐湖是我国无机盐资源的宝库，其潜在经济价值超过 12 万亿元。《柴达木盆地盐湖卤水体系介稳相平衡与相图》是作者面对国家盐湖科技的重大战略需求和盐湖卤水资源化利用的关键科学问题，在国家自然科学基金重点项目等资助下所取得的研究成果形成的学术著作。

本书以青海柴达木盆地盐湖提钾后老卤资源为对象，结合盐湖区冷能、风能和太阳能资源等自然条件，深入系统地阐述了老卤五元体系 (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O) 及其子体系多温介稳相平衡及其溶液物化性质，有助于揭示盐湖中发生的卤水蒸发、结晶沉积、溶解转化，预测盐湖演化及其环境变化，为柴达木盆地盐湖卤水资源综合利用的系统性、配套化和精细化分离提供重要的介稳相平衡基础数据，推动盐湖化学化工、盐湖地球化学交叉学科的发展。

全书共 8 章，第 1、2 章为基础理论，较详细介绍了柴达木盆地盐湖卤水资源概况、水盐体系相平衡研究现状和相平衡研究方法；第 3~6 章，系统地介绍了老卤五元体系及其三元、四元子体系的多温介稳相化学研究结果；第 7 章，丰富和发展了浓电解质溶液理论，阐述了介稳溶解度理论预测结果；第 8 章，探讨了盐湖卤水介稳体系相图的应用。主要取得了如下重要进展：

(1) 首次发现了在高镁锂比卤水体系中，大量锂离子的存在对镁离子浓度测定干扰严重，并成功建立了高镁锂比卤水中镁离子的滴定测定方法，揭示了多羟基醇掩蔽剂的醇掩作用机理。

(2) 创新了介稳相化学实验研究方法和手段。本书考虑实际蒸发、风速、日照等自然条件因素，自行设计制作了开放式的低温溶液介稳相平衡装置、多温相转化实验装置，系统深入地研究了提钾后老卤在 0°C 、 35°C 、 50°C 、 75°C 的多温、多体系平衡相化学特征。

(3) 盐湖介稳相化学（低温）多温实验研究和浓电解质溶液体系溶解度与预测领域取得创新成果和重大发现。共涉及揭示了 2 个三元体系、4 个四元体系和 1 个五元体系分别在多温 ($0\sim 75^\circ\text{C}$) 条件下的介稳相关系及其溶液物理化学性质，建立了盐湖老卤体系介稳理论预测模型及其多温关联式，填补了国内外至今未见报道的硫酸盐型盐湖介稳相化学空白。

(4) 首次报道了老卤介稳体系中发现的锂光卤石新矿物及其光学性质，丰富和发展了锂盐矿物及其光学性质参数。

全书由邓天龙统稿，邓天龙和余晓平撰写了第 1、2 章，王士强和高洁撰写了第 3、4 章，郭亚飞和李增强撰写了第 5、6 章，王士强和郭亚飞撰写了第 7 章，孟令宗撰写了第 8

章。张思思和李琬参与了本书附录的编写和校对工作，特此感谢！

多年来，柴达木盆地盐湖卤水体系介稳相平衡与相图研究工作得到多项国家自然科学基金项目的资助，本书出版还得到了天津市自然科学学术著作出版资助，王静康院士、郑绵平院士和韩布兴院士对书稿提出了宝贵意见，郑绵平院士还为本书欣然作序，在此一并表示衷心的感谢！

限于作者水平有限，缺点和不足之处，诚请专家、学者、同行和读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 盐湖相化学研究概况	1
1.1 柴达木盆地盐湖资源	1
1.1.1 盐湖资源分布	1
1.1.2 盐湖水化学特征	4
1.1.3 盐湖锂资源开发	5
1.2 盐湖卤水体系相平衡研究现状	8
1.2.1 稳定相平衡研究	9
1.2.2 介稳相平衡研究	11
1.3 电解质溶液理论	14
1.3.1 电解质溶液理论发展概况	14
1.3.2 Pitzer 电解质溶液理论	16
1.3.3 Pitzer 理论的应用	20
参考文献	21
第 2 章 盐湖卤水体系相平衡研究方法	29
2.1 稳定相平衡研究	29
2.1.1 等温溶解平衡法	29
2.1.2 变温法	31
2.2 水盐体系介稳相平衡	33
2.2.1 等温蒸发结晶法	33
2.2.2 实验研究方法 with 实验装置	34
2.3 液相分析方法	34
2.3.1 镁离子测定及干扰消除方法	35
2.3.2 其他离子分析方法	42
2.4 固相鉴定方法	43
2.4.1 湿固相法	43
2.4.2 晶体光学法	44
2.4.3 其他方法	46
参考文献	47
第 3 章 五元体系 (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O) 0°C 介稳相平衡研究	48
3.1 四元体系 (Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O) 0°C 介稳相平衡研究	48
3.1.1 四元体系介稳溶解度	48
3.1.2 四元体系介稳平衡溶液物化性质研究	52

3.2 四元体系 (Li^+ , $\text{Na}^+//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 0°C 介稳相平衡研究	55
3.2.1 四元体系介稳溶解度	55
3.2.2 四元体系溶液物化性质	59
3.3 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 0°C 介稳相平衡实验研究	64
3.3.1 五元体系介稳溶解度研究	64
3.3.2 五元体系溶液物化性质研究	70
3.3.3 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 介稳相图应用	75
3.4 小结	76
参考文献	77
第4章 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相平衡研究	78
4.1 三元体系 ($\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相平衡研究	78
4.1.1 三元体系介稳相化学	78
4.1.2 三元体系介稳相图与稳定相图对比	82
4.2 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相平衡研究	83
4.2.1 四元体系介稳溶解度	85
4.2.2 四元体系溶液物理化学性质	87
4.2.3 四元体系介稳相图与稳定相图对比	94
4.3 四元体系 (Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相化学研究	95
4.3.1 四元体系介稳溶解度	95
4.3.2 四元体系介稳相图与稳定相图对比	100
4.4 四元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, H_2O) 35°C 介稳相平衡研究	102
4.4.1 四元体系介稳溶解度研究	102
4.4.2 四元体系溶液物理化学性质研究	104
4.5 四元体系 (Li^+ , $\text{Na}^+//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相平衡研究	105
4.5.1 四元体系介稳溶解度研究	106
4.5.2 四元体系溶液物化性质研究	109
4.6 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35°C 介稳相平衡研究	114
4.6.1 五元体系介稳溶解度研究	114
4.6.2 五元体系溶液物理化学性质研究	119
4.7 小结	123
参考文献	125
第5章 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 50°C 介稳相平衡研究	126
5.1 三元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 50°C 介稳相平衡研究	126
5.1.1 三元体系介稳溶解度	126
5.1.2 三元体系溶液物理化学性质	127
5.2 四元体系 (Na^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 50°C 介稳相平衡研究	130
5.2.1 四元体系介稳溶解度	130
5.2.2 四元体系溶液物理化学性质	134

5.3 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 50℃ 介稳相平衡研究	137
5.3.1 四元体系介稳溶解度	137
5.3.2 四元体系溶液物理化学性质	141
5.4 四元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$) 50℃ 介稳相平衡研究	144
5.4.1 四元体系介稳溶解度	144
5.4.2 四元体系溶液物理化学性质	147
5.5 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 50℃ 介稳相平衡研究	149
5.5.1 五元体系介稳溶解度研究	149
5.5.2 五元体系溶液物理化学性质研究	152
5.5.3 五元体系 35℃ 和 50℃ 介稳相图对比	155
5.6 小结	155
参考文献	157
第 6 章 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	158
6.1 三元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	158
6.1.1 三元体系介稳溶解度	158
6.1.2 三元体系溶液物理化学性质	160
6.2 四元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	162
6.2.1 四元体系介稳溶解度	163
6.2.2 四元体系溶液物理化学性质研究	165
6.2.3 四元体系介稳相图与稳定相图对比	167
6.3 四元体系 (Li^+ , $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	169
6.3.1 四元体系介稳溶解度	169
6.3.2 四元体系溶液物理化学性质	172
6.3.3 四元体系不同温度下介稳相平衡对比	174
6.4 四元体系 (Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	177
6.4.1 四元体系介稳溶解度	177
6.4.2 四元体系溶液物理化学性质	180
6.4.3 四元体系相平衡对比	182
6.5 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	184
6.5.1 四元体系介稳溶解度	185
6.5.2 四元体系溶液物理化学性质	188
6.5.3 四元体系相平衡对比	189
6.6 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$) 75℃ 介稳相平衡研究	192
6.6.1 五元体系介稳相平衡	192
6.6.2 五元体系不同温度介稳相平衡对比	197
6.7 小结	201
参考文献	203

第7章 盐湖卤水体系介稳溶解度理论预测	205
7.1 Pitzer 电解质溶液理论	205
7.1.1 Pitzer 模型	205
7.1.2 Pitzer 方程参数拟合	205
7.1.3 介稳溶解平衡常数的计算	209
7.1.4 溶解度的理论计算	210
7.2 五元体系及子体系 0℃ 溶解度的理论预测	211
7.2.1 五元体系及子体系 Pitzer 参数及溶解平衡常数	211
7.2.2 四元体系 (Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	212
7.2.3 四元体系 (Li^+ , Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	214
7.2.4 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	217
7.2.5 四元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	220
7.2.6 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	222
7.3 五元体系及子体系 25℃ 溶解度的理论计算	226
7.3.1 Pitzer 参数和盐类矿物溶解平衡常数	226
7.3.2 四元体系 (Li^+ , Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	227
7.3.3 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 25℃ 的平衡溶解度计算	230
7.3.4 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 溶解度的理论预测	232
7.4 五元体系及子体系 35℃ 溶解度的理论计算	235
7.4.1 五元体系 Pitzer 参数及盐类矿物的溶解平衡常数	235
7.4.2 三元体系 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35℃ 介稳溶解度计算	236
7.4.3 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35℃ 溶解度计算	237
7.4.4 四元体系 (Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 35℃ 的溶解度计算	239
7.5 四元体系 (Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 50℃ 时的介稳溶解度计算	243
7.5.1 Pitzer 参数和盐类溶解平衡常数	243
7.5.2 四元体系介稳溶解度计算结果	244
7.6 五元体系及子体系 75℃ 溶解度的理论计算	246
7.6.1 五元体系 Pitzer 参数及盐类矿物的溶解平衡常数	246
7.6.2 四元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 75℃ 溶解度的理论预测	247
7.6.3 四元体系 (Li^+ , Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 75℃ 溶解度的理论预测	250
7.6.4 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 75℃ 溶解度的理论预测	255
7.7 小结	259
参考文献	259
第8章 盐湖卤水介稳体系相图的应用	262
8.1 卤水蒸发的相图分析与计算	262
8.1.1 等温蒸发析盐规律	262
8.1.2 五元体系 (Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 相图应用探讨	263
8.1.3 工艺过程理论计算	265

8.2 卤水体系 Pitzer 化学模型应用	267
8.2.1 卤水 0℃ 等温蒸发过程规律	267
8.2.2 卤水多温等温蒸发过程规律	269
8.3 小结	271
参考文献	272
附录 1 矿物盐类名称表	273
附录 2 有关水盐体系相平衡数据	274
附录 3 偏光显微镜下固相鉴定图片 (正交偏光图)	287
附录 4 偏光显微镜下固相鉴定图片 (单偏光图)	289
附录 5 体系中盐类矿物 X-ray 粉晶衍射图	291
附录 6 盐类矿物光性鉴定表	298

第1章 盐湖相化学研究概况

1.1 柴达木盆地盐湖资源

1.1.1 盐湖资源分布

柴达木盆地位于青海省西北部，是地处青藏高原东北的一个大型内陆断陷盆地。地理坐标：东经 $90^{\circ}00'$ ~ $98^{\circ}20'$ ，北纬 $35^{\circ}55'$ ~ $39^{\circ}10'$ ，北面为祁连山，南面为昆仑山，西面为阿尔金山，构成一个不规则菱形向心的汇水盆地，面积 $12 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。盆地海拔一般为 2675 ~ 3350m，相对高差约 200 ~ 300m。东部盐碱沼泽地海拔 2700m 左右，西部和北部丘陵山地，海拔一般在 2800 ~ 3000m 左右^[1-3]。

盆地气温特征是边缘较低，中部较高，西部低东部高。每年 6、7、8 三个月为暑期，月平均温度在 $12.3 \sim 17.9^{\circ}\text{C}$ ，极端最高温度 34.2°C （冷湖）。低温月份为 1、2、11、12 月等，月平均温度均在 0°C 以下，为 $-4.0 \sim -16.1^{\circ}\text{C}$ ，极端最低温度为 -37.2°C （德令哈）。年温差可达 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。冰冻期为 9 月至次年 5 月，冻结深度在 0.89 ~ 1.73m。太阳辐射强烈，全年日照时数 3100 ~ 3554h，太阳辐射总量 $550 \sim 740 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ ，日照百分率达 67%；盆地刮风日数多，频率大，以西风或西北风为主，最多年刮 180 天，风速一般为 $8 \sim 10 \text{ m/s}$ ，最大风速达 30 m/s ，是全国总辐射和刮风日数最多的地区之一。

盆地内为典型的干旱荒漠气候特征，风多雨少，日温差大。盆地西部年降水量在 50mm 以下，冷湖、茫崖等地不足 20mm；东部雨量稍大，大柴旦镇、德令哈市及都兰地区为 50 ~ 150mm。年蒸发量在 2000 ~ 3000mm，湿度系数为 0.02 左右。有随地势升高降水量增加而蒸发量减少的特征（地势升高 100m，降水量增加 13mm，蒸发量约减少 190mm）。这种现象形成了周边山区水量充沛、盆地内十分干燥的气候特征。盐湖分布区俗称“地上不长草、天上无飞鸟”的地区，为典型的沙漠气候区。

柴达木盆地素有“聚宝盆”之称，柴达木在蒙语是“盐泽”的音译名。盆地中有大小盐湖 43 个，总面积 31800 km^2 ，约占盆地总面积的 26.5%。柴达木盆地干盐湖面积巨大，盐类矿产资源储量极其丰富，其中有 6 个面积巨大的干盐湖（表 1-1），盐类沉积储量居世界之冠，故称柴达木盆地为盐的世界。主要的钾镁盐矿床分布在盆地中、西部；硼矿床和锂矿床分布在盆地中部；锶矿床分布在盆地西部；湖盐矿床则遍布柴达木盆地。

截止到 2000 年年底，青海省累计探明盐湖矿产总储量 $3464.20 \times 10^8 \text{ t}$ ，潜在经济价值 167365.41 亿元，占全省矿产资源潜在总价值的 97%。探明矿产储量以湖盐、镁盐、芒硝、石膏为主，四者的潜在经济价值占盐湖矿产的 94.71%，其中湖盐高达 73.08%。钾盐、硼矿、锂矿、锶矿的开发前景较好，其潜在经济价值达 5931.72 亿元。

表 1-1 柴达木盆地 6 个大型干盐湖简况^[1]

序号	干盐湖名称	面积 /km ²	含盐沉积 最大厚度/m	盐类沉积矿物
1	察尔汗	5856	73	石盐、光卤石、钾石盐、水氯镁石、石膏、南极石、杂卤石
2	昆特依	1680	300	石盐、芒硝、钙芒硝、南极石、光卤石、泻利盐、石膏
3	马海	2000	198	石盐、芒硝、泻利盐、光卤石、钠硼解石、硼砂
4	察汗斯拉图	2000	452	石盐、芒硝、钙芒硝、石膏、白钠镁矾、光卤石、钠硼解石、硼砂
5	大浪滩	500	417	石盐、光卤石、钾石盐、钾盐镁矾、软钾镁矾、芒硝、钾石膏、泻利盐、六水泻利盐、四水泻利盐
6	一里坪	360	200	石盐、泻利盐、光卤石、石膏

柴达木盆地盐湖资源是我国西部地区得天独厚的优势资源，该资源具有三大特点。一是探明储量大，钾盐、镁盐、芒硝、锂矿和锃矿 5 种矿产居全国第一位；湖盐、硼矿和溴居全国第二位；石膏、天然碱和铷居全国第三位；碘居全国第四位。二是品位较高，如一里坪和东台吉乃尔湖的锂，卤水中 LiCl 的平均含量高达 2.2 ~ 3.12g/L，比美国大盐湖中锂含量高出 5 ~ 8 倍，但其中含镁较高，镁锂分离较困难；大柴旦盐湖和东台吉乃尔湖的卤水经日晒后，B₂O₃高度富集，其含量可达 2.5% 左右。三是类型全，资源组合好。从化学成分看，既有氯化物型，又有硫酸盐型和碳酸盐型；按矿种分有钾镁盐矿、湖盐矿、硼矿、锂矿和锃矿等；按元素分有 Na、Mg、K 等主元素和 B、Li、Br、I、Rb 等共生元素。

柴达木盆地盐湖矿产资源均属于固液共存，多种稀有元素共生的综合性矿床。矿床可分为：以钾为主的矿床有察尔汗、昆特依、大浪滩、马海；以硼为主的矿床有大柴旦湖、小柴旦湖；以锂为主的矿床有一里坪、东台吉乃尔湖、西台吉乃尔湖和尕斯库勒。各矿床的储量情况见表 1-2。

表 1-2 柴达木盆地盐湖钾、硼、锂资源储量表^[3] (10⁴ t)

盐湖矿床	KCl		K ₂ SO ₄	B ₂ O ₃		LiCl
	固体	液体		固体	液体	
察尔汗	11206.39	24032			548.93	995
东台吉乃尔			2137.45		163.79	284.78
西台吉乃尔			3060.19		169.47	307.5
一里坪			1964.01		91.57	179.94
马海	815.1		6736.04			
大柴旦			432.33	562.1	60.87	38.8
昆特依	101.66	110.55	15662.91			
大浪滩	2451.73		23581.22			
察汗斯拉图	105.98		1083.68			
尕斯库勒			2166.01			

续表

盐湖矿床	KCl		K ₂ SO ₄	B ₂ O ₃		LiCl
	固体	液体		固体	液体	
小柴旦			6.18	76.87	3.33	0.20
合计	14680.86	24142.55	56830.02	639.07	1037.96	1816.69
总计	38823.41			1677.03		

注：储量数字为表内、表外和地质储量之和。

氯化物型盐湖钾矿资源：是指盐类（或卤水蒸发析盐）钾矿物主要为氯化物，如钾石盐和光卤石，可作为生产氯化钾的原料。这种资源主要分布在察尔汗盐湖达布逊至霍布逊区段和昆特依钾矿田钾湖、北部新盐带，其卤水和固体钾矿均属此类。察尔汗盐湖别勒滩区段、盆地西部硫酸盐型盐湖中的固体钾矿因其中硫酸盐含量较低，也可以作为生产氯化钾的原料利用，如马海钾矿床、大浪滩钾矿田、大盐滩钾矿床和察汗斯拉图矿床中的固体钾矿、西台吉乃尔湖锂矿西段部分孔隙卤水。氯化物型钾矿 KCl 资源量为 38823.41 万 t，绝大部分分布于察尔汗盐湖。

硫酸盐型盐湖钾矿资源：主要赋存在硫酸盐型卤水中，分布在东台吉乃尔湖、西台吉乃尔湖、一里坪、马海、大盐滩、察汗斯拉图、大浪滩、朵斯库勒湖、大柴旦湖和小柴旦湖等矿床中，这种卤水蒸发析出的钾矿石中含有硫酸盐矿物，即钾石盐、光卤石、软钾镁矾、钾盐镁矾等钾矿物与石盐、泻利盐的混合物，也叫“钾混盐”，可以用来加工软钾镁矾，进而生产硫酸钾。柴达木盆地硫酸盐型盐湖中，硫酸盐型钾矿资源 K₂SO₄ 总量达到 56830.02 万 t。

盐湖硼、锂矿资源：柴达木盆地盐湖硼、锂资源丰富，特别是锂矿资源，号称“世界三大锂矿区之一”。硼、锂资源均与钾矿相伴产出。硼矿分为固体硼矿和液体硼矿两种类型，B₂O₃ 总资源量 167.03 万 t。其中固体硼矿产于大柴旦湖和小柴旦湖湖底，勘探查明的 B₂O₃ 资源量达到 639.07 万 t；液体硼矿主要产于察尔汗盐湖、东台吉乃尔湖、西台吉乃尔湖、一里坪和大柴旦湖卤水之中，与液体钾矿、锂矿共生，B₂O₃ 资源量达到 1037.96 万 t。锂矿全部赋存于卤水之中，分布区与液体硼矿相同，LiCl 资源量达 1816.69 万 t。

西部古近系和新近系油田水钾、硼、锂、碘资源：盆地西部古近系和新近系地层中赋存有大量的卤水资源，与石油天然气共生，所以也叫“油田水”，其中钾、硼、锂和碘含量高，大部分已超过一般工业品位要求。含水层数多，厚度大，分布面积非常广，均属承压自流含水层，部分钻孔自喷卤水流量非常大。2002 年青海省地质调查院完成的“柴达木盆地西部油田水资源远景区评价”，估算的远景资源量为氯化钾 11.396 亿 t、三氧化二硼 4.10 亿 t、氯化锂 1.22 亿 t、碘 491 万 t。此外，还含有储量极为丰富的锶、铷、铯、溴、氨，综合利用价值很大。该地区资源较为集中且开发条件较好的南翼山地区，其资源量为^[4]：氯化钾 2.5 亿 t、三氧化二硼 6193 万 t、氯化锂 2248 万 t、碘 79.56 万 t。选矿试验结果证明，从油田水中提取钾、硼、锂和碘的技术简单，成本低。该资源的开发利用必将对我国和世界相关资源格局产生重要影响。

1.1.2 盐湖化学特征

柴达木盆地盐湖卤水属于高矿化度卤水，矿化度平均为 212.10g/L，最高 555.07g/L，相对密度 1.0200 ~ 1.3384g/cm³，pH 为 6 ~ 8。盐类卤水化学成分，以 K、Na、Mg、Ca 和 Cl、SO₄、HCO₃、CO₃ 含量居多，属于主要水化学成分（表 1-3）^[1]。此外，卤水中还含有 B、Li、U、Rb、Cs、Se 等 50 多种微量元素。次要成分虽然含量有限，但在青海盐湖卤水中占有重要地位。尤其是 B、Li、K 等含量高，在察尔汗盐湖、一里坪盐湖、台吉乃尔湖等卤水中形成富集，构成我国西部地区的优势资源，具有重要的开发利用价值。

表 1-3 柴达木盆地盐湖卤水主要化学成分^[1]（g/L）

矿化度	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	CO ₃
319.81	6.868	4.708	28.397	6.587	195.338	15.255	0.336	0.498

柴达木盆地的盐湖锂资源丰富，储量占到全国盐湖锂资源储量的 94.1%，估计 LiCl 储量可达 1800 万 t（其中仅台吉乃尔湖和一里坪盐湖就高达 500 万 t）。其主要分布于察尔汗、一里坪、西台吉乃尔、东台吉乃尔、大柴旦等盐湖中。柴达木盆地的台吉乃尔盐湖、一里坪盐湖锂平均含量为 0.21g/L，对比世界主要的富含锂的天然卤水的组成（表 1-4）可见，该盐湖卤水锂含量比银峰卤水高 10 倍，比大盐湖高 52 倍，比死海高出 100 多倍，比一般海水高出 1 万多倍，比工业开采品位高出 40 ~ 50 倍，具有很高的开采价值和巨大的经济效益。

表 1-4 国内外部分盐湖卤水的组成^[5]（%）

盐湖	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg/Li
银峰	0.02	7.5	1.0	0.03	0.05	11.7	0.75	1.5
乌尤尼*	0.05	0.7	0.4	0.12	16.7	0.7	8.0	7.6
阿塔卡玛*	0.15	7.6	1.8	0.96	0.03	16.0	1.78	18.3
大盐湖	0.004	7.0	0.4	0.8	0.03	14.0	1.5	200
死海	0.002	3.0	0.6	4.0	0.3	16.0	0.05	2000
扎布耶	0.12	14.17	3.96	0.001	19.63		4.35	0.008
西台吉乃尔*	0.0210	8.256	0.689	1.284	0.016	14.974	2.882	61
大柴旦	0.02	10.6	0.4	1.3	0.04	18.7	2.25	65
一里坪*	0.0216	6.694	0.906	2.00	0.0308	16.167	1.138	93
察尔汗	0.0013	5.903	1.00	2.372	0.084	16.674	0.531	1824
海洋水	0.000017	1.8	0.038	0.13	0.04	1.94	0.27	7647

* 表示有晶间卤水。

柴达木盆地盐湖锂资源储量大，但卤水中镁/锂值高达 40 ~ 1500，国外生产锂盐的盐湖卤水镁/锂值低，主要采用自然蒸发-碳酸钠沉淀法，提锂工艺相对简单，目前尚没有从高镁/锂值盐湖卤水中生产锂盐的成熟技术，因而解决锂资源的高效分离提取技术，是开

发我国盐湖锂资源的关键。表 1-5 列出柴达木盆地主要含锂盐湖卤水中锂、镁分布情况，由表 1-5 可见，东台吉乃尔湖的镁/锂值最小，因此提取锂的条件最好。

表 1-5 柴达木盆地主要含锂盐湖卤水中锂、镁分布情况^[6,7]

编号	湖名	镁含量/(mg/L)	锂含量/(mg/L)	Mg/Li
80-40	西台吉乃尔湖（湖水）	13578	109	68.2
80-41	西台吉乃尔湖（湖水）	13722	204	67.2
80-42	西台吉乃尔湖（晶间水）	15737	256	61.5
80-43	东台吉乃尔湖（湖水）	5278	141	36.6
80-44	东台吉乃尔湖（湖水）	6093	159	38.3
80-45	一里坪 ck 孔（晶间水）	24182	262	64.7

1.1.3 盐湖锂资源开发

锂具有较强的化学活性，被誉为“推动世界进步的能源金属”。锂及其化合物广泛应用于传统的陶瓷、玻璃、金属冶炼及合金、润滑剂、医药以及激光技术、航空航天、军事工业等新兴领域，近年来在锂电池材料、未来新能源等领域，其重要性越来越显现，用途越来越广泛，其国际市场需求量以平均每年 7% ~ 11% 的速度增长^[8-10]。

世界上锂资源主要赋存在盐湖和花岗岩型矿床中，早期锂盐生产主要采用的是矿石法工艺，自 20 世纪 90 年代开始，世界主要锂盐生产国（美国）将锂盐生产转向盐湖提锂，南美盐湖提锂工业发展也十分迅速，美国和智利成为生产锂盐的主要国家，由于生产成本比矿石法降低了一半以上，因而矿石法生产工艺基本上被淘汰，目前世界锂盐总产量中的 80% 以上来自盐湖卤水^[11]，盐湖卤水锂资源成为我国今后发展锂盐工业最重要的资源基础。目前世界主要的卤水锂资源有智利 Atacama 盐湖（Minsal 公司开发）、阿根廷 Hombre Muerto 盐湖（美国 FMC 公司开发）、美国 Silver Peak 卤水资源（美国 Crprus Foote 矿物公司开发）、玻利维亚 Uyuni 盐湖（未开发）、西藏扎布耶盐湖和柴达木盆地的台吉乃尔盐湖。

1.1.3.1 高镁锂比卤水提锂方法

柴达木盆地盐湖卤水锂矿共有 10 个矿区，保有 LiCl 资源储量 1800 多万 t，以东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪、察尔汗 4 个大型矿床为主。针对青海盐湖高镁锂比卤水锂资源的开发，自 20 世纪 60 年代以来，全国有许多科研院所、大专院校和企业进行过不同程度的试验研究，主要技术工艺有：硼镁、硼锂共沉淀法、溶剂萃取法、离子交换吸附法、碳化法、煅烧浸取法、盐析法、电渗析法等。

（1）硼镁、硼锂共沉淀法：钟辉等^[12,13]采用硼镁、硼锂共沉淀法从高镁锂比盐湖卤水中进行了锂、镁、硼的分离和碳酸锂的制取，该法分离工序简单，分离效率较高。硼镁共沉淀法是将盐田析出钾镁混盐后的卤水经盐田脱镁，加入沉淀剂如氢氧化物、纯碱等，

在一定温度、压力和 pH 条件下使硼镁共沉淀与锂分离,母液加 NaOH 深度除镁后再加 Na_2CO_3 沉淀出碳酸锂,锂回收率达 80% ~ 90%。硼锂共沉淀法采用了盐田析出钠、钾盐的老卤脱 SO_4^{2-} 后,自然蒸发去镁,加酸进行硼锂共沉淀,沉淀用水洗溶、深度除钙镁、加沉淀剂 Na_2CO_3 制取碳酸锂,锂回收率达 75% ~ 85%。魏新俊等^[14] 采用另一种工艺流程进行硼锂共沉淀,即一次冷冻、兑卤蒸发、一次蒸发、二次冷冻、二次蒸发,再过量硫酸沉淀硼锂,该方法硼锂的回收率有很大提高,实用性较强。此外,沉淀法从盐湖卤水中提锂还有氨和碳酸氢铵两段沉镁提锂法、硫酸根沉淀剂法、磷酸盐沉淀法等方法。但总体而言,工业上应用的碳酸盐沉淀法提锂对于高镁锂比的盐湖卤水(如青海柴达木盆地盐湖卤水以及以色列的死海海水),因浓缩卤水中过饱和的 MgCl_2 导致纯碱耗量大,生产成本较高而失去应用价值。最近针对高镁锂比的盐湖卤水提锂所出现的碳酸盐沉淀法、硼镁或硼锂共沉淀法、氨和碳酸氢铵两段沉镁提锂法等方法,尚需进一步的扩试或中试考察,以期进一步完善。

(2) 溶剂萃取法:针对盐卤尤其是高氯化镁盐湖卤水体系,国内外曾研究过多种萃取剂,如含磷有机萃取剂、胺类萃取剂、双酮、酮、醇、冠醚、混合萃取剂等。其中,中性磷类萃取剂效果最好,TBP(磷酸三丁酯)是最为常用的萃取剂。1979年,中国科学院青海盐湖研究所^[15] 提出以 TBP 为萃取剂,200 号磺化煤油为稀释剂, FeCl_3 为协萃剂的萃取体系,提钾除硼后浓缩老卤中,加入 TBP- FeCl_3 -煤油萃取体系,将形成的络合物 LiFeCl_4 萃取入有机相,形成络合物 $\text{LiFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$,经酸洗涤后用 6 ~ 9 mol/L 盐酸反萃取,再经除杂、焙烧等最后可得无水氯化锂。锂萃取率达 99.1%,锂镁分离系数达 1.87×10^5 ,卤水中大量存在的氯化镁具有盐析剂作用,使高镁锂比的难点转变成促进锂被萃取的有利因素,铁和有机相一起处理可恢复萃取能力继续循环使用。在我国以 TBP 萃取法提锂研究的实验规模大且最为深入,从高镁锂比卤水中提锂最为有效,是具有工业应用前景的盐湖高镁锂比卤水提锂方法之一,但该方法尚存在设备腐蚀和萃取剂的溶损等问题,应当进一步进行工艺优化,萃取关键设备选型以及萃取剂和盐酸的循环利用研究,以期尽早实现工业化。

(3) 离子交换吸附法:关于锂吸附剂合成与试验研究的报道较多,但该方法主要适用于从含锂较低的卤水中提锂。目前研究表明较有希望的锂吸附剂是二氧化锰, MnO_2 离子筛对 Li^+ 有特殊选择吸附性,该方法是先将锂盐与锰氧化物反应生成具有立方尖晶石结构的锂锰氧化物前驱体,它通过酸除去晶格中的 Li^+ 而转变为尖晶石结构的 $\lambda\text{-MnO}_2$,其再吸附盐湖卤水中的 Li^+ 还原为正尖晶石结构的锂锰氧化物,再用 HCl 溶液洗脱提取锂离子,适用于矿化度高、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度大的卤水。马培华等^[16] 用硫酸锰和硫酸电解制微粒 MnO_2 ,经 LiOH 溶液浸泡、高温灼烧重结晶制得 MnO_2 粉末离子筛,用聚丙烯酰胺造粒,颗粒大小在 10 ~ 80 目,所得二氧化锰吸附剂工作吸附容量为 10.4 ~ 12.5 mgLi/g,洗脱酸液浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L,吸附剂从高镁锂比含锂盐湖卤水提锂时锂收率可达 98%。

其他已见报道的提锂离子交换吸附剂有二氧化钛、金属磷酸盐、复合锶酸盐以及铝盐型吸附剂和有机离子交换树脂等,并以铝盐型锂吸附剂研究较多。张绍成^[17] 针对高镁锂比含锂盐湖卤水和盐田浓缩含锂老卤,发明了铝盐型吸附剂 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$,用高分子聚合物醋酸丁酸纤维素等造粒,吸附剂工作吸附容量为 2 ~ 3 mgLi/g,吸附—解吸装置