

盐湖化学论文集

第二集

成盐元素化学

CHEMISTRY OF SALT-FORMATION ELEMENT

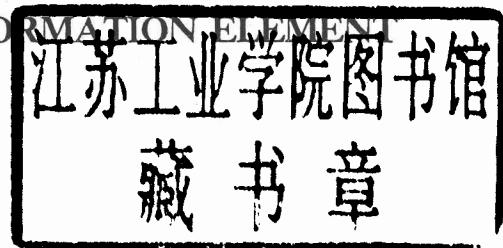
中国科学院盐湖研究所

盐湖化学论文集

第二集

成盐元素化学

CHEMISTRY OF SALT-FORMATION ELEMENT



中国科学院盐湖研究所
一九九四年·青海·西宁

青海省新闻出版局批准 青新出(95)准字第01号

《盐湖化学论文集》编辑委员会

主 副 编	任 任 委	高世扬 宋彭生 高世扬	宋彭生	夏树屏	张 一
-------	-------	-------------------	-----	-----	-----

责 任 编 辑	夏树屏	李 勇	
计 算 机 排 版	游 青	李 勇	张 一
印 刷	青海省统计局印刷厂		
定 价	40.00 元		

前　　言

盐在我国古代科技史上有过光辉的篇章。食盐的生产和食用、黑色火药配方中的天然盐—硝酸钾、硼砂的药用、丝绸洗涤、以及在贵金属加工中的用处等等，自古闻名中外。

青藏高原盐湖中的硼砂二千年前就沿古丝绸之路运销地中海沿岸的古代巴比伦、埃及、希腊和罗马帝国。北美西尔兹湖发现以前，我国是地球上独一无二的硼砂生产和供应国。

我国繁体“ ”字是由“臣”、“人”、“卤”和“皿”四个汉字复合而成，是对山西解池二千年前制盐实况的记述。这一历史可追溯到殷、周以前，因为甲骨文中的“ ”字就是当时解池引卤晒盐的象形描绘。这与西方文字中盐字来源于海水日晒显然是各有其道。

在国内外盐湖调查和研究的基础上，对盐湖产业发展的过去和现状进行了解，并对其未来发展进行展望之后，从盐湖资源无机化学的角度，把盐湖化学归纳为（盐湖）成盐元素化学。我们把包括碱金属族中的氢、锂、钠、钾、铷和铯；碱土金属族中的镁、钙、锶和钡，卤素族中的氯、溴和碘，第六主族中的氧和硫，以及第二短周期中的主族元素硼、碳和氮，共计 18 个主族元素称做是成盐元素。把所有这些元素在盐湖中形成的化合物叫做天然盐。

天然盐工业是国民经济中的基础性无机化学工业。它的重要性不言而喻。当今宇航时代，人们没有飞行器照常生活，倘若没有盐供食用，将不堪设想。

青藏高原盐湖以丰富的钾、镁、硼、锂为其特色。我们一直把认识盐湖与开发利用盐湖资源结合在一起。本文集主要收入—(1)多年来我们在高原盐湖含硼锂多组分盐水体系相平衡热力学和溶液化学方面的研究。结合柴达木盆地盐湖的实际，高寒、干燥、蒸发量大、降水量甚少等条件提出并完成太阳池建造和日晒卤水相分离盐类，制备高含硼、锂浓缩卤水及其综合利用的基础和应用基础方面的研究工作；(2)在盐产品高值化方面，使用自行研制的固体电导—热分析仪和动力学多参数微机跟踪数据处理系统，开展各种水合盐的热行为和脱水相转化、复盐溶解和相变机理研究方面的论文；(3)有关盐湖水氯镁石利用方面的基础和应用基础研究所发表的部分研究论文。青海盐湖年产 20 万吨氯化钾的钾肥厂一期工程已建成投产，年产 80 万吨钾肥的二期工程即将动工兴建。大柴旦盐湖卤水硼酸和氯化锂综合利用工业性试验项目已经立项，即将进入实施阶段。柴达木盐湖大规模产业正在兴起之际，本文集的付印，无论从研究思想和方法，还是具体课题的研究结果，期望能供今后人们在继续从事这方面工作时参考和借鉴，有所裨益。

成盐元素课题组学术带头人

高世扬
宋彭生

1995 年 6 月 25 日

目 录

盐湖资源开发利用和盐类相分离

综合开发利用柴达木盐湖资源.....	高世扬 彭广志(1)
青海察尔汗盐湖镁盐资源的综合利用.....	夏树屏 宋明礼(6)
大柴旦盐湖的物理化学条件.....	高世扬 王建中 柳大刚(10)
大柴旦盐湖夏季组成卤水的天然蒸发 (含硼海水型盐湖卤水的天然蒸发).....	高世扬 柳大刚等(18)
大柴旦盐湖冬季组成卤水的天然蒸发.....	高世扬 柳大刚(33)
大柴旦湖滨日晒盐田的建造	高世扬 王肇伦 柳大刚等(38)
大柴旦盐湖卤水日晒工艺扩大试验.....	高世扬 张济仁 张国强 柳大刚等(45)
大柴旦湖滨日晒场区不同浓度卤水蒸发量测定	李刚 薛石 姚占力 高世扬(59)
浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离—氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂.....	高世扬 陈敬清 刘铸唐 吴景泉 王凤鸣 常锡来 符廷进 王建中(64)
采用有机溶剂由含水芒硝及粘胶抽丝液制取无水硫酸钠的研究	夏树屏 洪瑞祥 宋明礼 王桂芬 彭存文 周玉秀(77)
光卤石分解制氯化钾工艺原理的研究	夏树屏 洪显兰 高世扬(91)

相平衡、热力学、热化学和溶液化学

盐湖化学与盐溶液化学	高世扬(98)
浓盐溶液中硼酸盐的相化学与溶液化学.....	宋彭生 高世扬(103)
水溶液体系的化学平衡模型.....	李军 高世扬(122)
电解质的 Pitzer 参数及其获得.....	宋彭生(129)
三元水盐体系 25℃溶解度的预测—Pitzer 电解质溶液理论应用之一	宋彭生 罗志农(136)
多组份水盐体系溶解度关系的理论计算.....	宋彭生(144)
三元水盐体系 $Mg^{++}, H^+ // Cl^- - H_2O$ 在 25℃时蒸汽压的测定	高惠民 高世扬(152)
$H^+, Li^+ // Cl^- - H_2O$ 三元水盐体系 25℃气—液平衡	高世扬 高惠民(156)
$Li_2SO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ 体系从—20℃到+50℃的平衡溶解度	夏树屏 潘焕泉 高世扬(159)
$Li_2SO_4 - EtOH - H_2O$ 体系 25℃ 气-液-固平衡和液相物理化学性质的研究	潘焕泉 夏树屏 高世扬(163)
硫酸锂-乙醇-水体系在高原大气压下的气—液平衡研究	潘焕泉 夏树屏 高世扬(167)

- MgSO₄-C₂H₅OH-H₂O 三元系汽-液-固平衡的研究 夏树屏 张晓军 王桂芬 高世扬(170)
- 四元交互体系 Li⁺, K⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 50、75℃ 相平衡研究 任开式 宋彭生(174)
- 四元交互体系 Li⁺, Mg²⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 25℃ 相平衡及物化性质研究 任开式 宋彭生(179)
- 三元体系 Li⁺, K⁺ (Mg²⁺) / SO₄²⁻ - H₂O 25℃ 相关系数和溶液性质的研究 李冰 王庆忠 李军 房春晖 宋彭生(185)
- KCl-LiCl-H₂O 热力学性质的研究 李军 宋彭生 姚燕 王瑞陵(192)
- 电动势法对 LiCl-MgCl₂-H₂O 体系热力学性质的研究 王瑞陵 姚燕 吴国梁(198)
- 等压法测定 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系的渗透和活度系数 张忠 姚燕 宋彭生 陈敬清(206)
- 含锂水盐体系热力学性质研究, LiCl-MgCl₂-H₂O 体系渗透系数和活度系数的等压测定 姚燕 孙柏 宋彭生 张忠 王瑞陵 陈敬清(214)
- 电动势法对 LiCl-Li₂SO₄-H₂O 体系 25℃ 热力学性质研究 王瑞陵 姚燕 张忠 吴国梁(225)
- 多组分水盐体系相图中等水线的理论计算及其应用 宋彭生(235)
- 氯氧化镁的溶度积常数测定及热力学函数的估算 夏树屏 保积庆(244)
- 氯氧化镁生成热的研究 瞿宗奎 刘树深 夏树屏(251)
- MgO-MgCl₂-H₂O 体系的凝固热效应及添加剂的影响 瞿宗奎 李积才 夏树屏(256)

动力学、热行为及其它

- 溶解动力学多参数自动跟踪系统的设计 赵俊沛 祁永唐 夏树屏 高世扬(262)
- 动力学研究中多电极自动转换联机系统及计算软件 李青凤 夏树屏 祁永唐 高世扬 李勇(271)
- 氯电极性能的微机检测 夏树屏 李青凤 高世扬(277)
- 钾光卤石溶解动力学 洪显兰 夏树屏 高世扬(283)
- AC-1型固体电导仪研制 陈志钦 薛方山 高世扬 姜雅琴 马元颉(290)
- 七水硫酸镁的热脱水机理 高世扬(299)
- 锂光卤石电导-热分析研究 薛房山 高世扬 刘铸唐(307)
- 水氯镁石及碱式氯化镁热解过程中某些行为的研究 夏树屏 宋明礼 王桂芬(315)
- 三水碳酸镁及其水解产物-碱式碳酸镁某些物理化学性质的研究 洪瑞祥 剧莲 陈素琴 夏树屏(327)
- 镁水泥变形性的研究-膨胀和收缩系数的测定 夏树屏 陈若愚 王继顺(332)
- 水氯镁石脱水过程中氯化镁、碱式氯化镁的共存及其分析测定法 夏树屏 宋明礼 孙玉芬 王桂芬 鄢如萍(339)
- 添加剂对提高氯氧镁水泥耐水性的研究 夏树屏 王继顺 黄继芬 陈若愚(344)
- 铵光卤石法制取无水氯化镁 鄢如萍 夏树屏(351)

CONTENTS

I. Comprehensive utilization of salt lake resources and the phase separation of salts

Exploitation and Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources in Chaidamu Basin	...
.....	Gao Shiyang , Peng Guanzhi(1)
Comprehensive utilization of Mg—resources in Qinghai Qarhan dessert
.....	Xia Shuping , Song Mingli(6)
Physico—Chemical conditions of Dachaidan Salt Lake
.....	Gao Shiyang , Liu Dagang , et al. (10)
Solar evaporation of Dachaidan Salt Lake brine with the summer composition
.....	Gao Shiyang , Liu Dagang , et al. (18)
Solar evaporation of Dachaidan Salt Lake brine with the winter composition
.....	Gao Shiyang , Liu Dagang , et al. (33)
Constructing solar pond on the northern coast of Dachaidan Salt Lake
.....	Gao Shiyang , Liu Dagang , et al. (38)
Solar evaporation technological experiment of Dachaidan Salt Lake brine
.....	Gao Shiyang , Liu Dagang , et al. (45)
Determination of the evaporation value of the different Concentrated brine in the Solar pond field of Da Chaidan Salt Lake
Li gong , Gao Shiyang , et al. (59)	
Recoveyy of Lithium Chloride by Salting bishofite out from the Concentrated brine Containing Lithium and Magnesium Chlorides
Gao Shiyang , et al. (64)	
Preparation of Na_2SO_4 from mirabilite and viscose fibre liquid by Organic Solvent
.....	Xia Shuping , et al. (77)
Study on technological principle of KCl—production by decomposition of carnallite
.....	Xia Shuping , Gao Shiyang , et al. (91)
II. Phase equilibrium, thermodynamics, thermochemistry and solution chemistry
Salt lake chemistry and solution chemistry
Gao Shiyang (98)	
Borate Phase Chemistry and Solution Chemistry
Song PengSheng , Gao Shiyang (103)	
Chemical Modeling of Aqueous Systems
Li Jun , Gao Shiyang (122)	
Pitzer parameters of electrolyte and calculation
Song PengSheng (129)	
Solubility calculation of salts—water ternary system and its application in pitzer electrolyte

solution theory	Song Peng Sheng (136)
Theoretical Calculation of the Solubility relation in multicomposition Salt—water system	Song Pengsheng (144)
Determination of the vapor pressure of $Mg^{2+}, H^+ // Cl^- - H_2O$ ternary system at 25°C	Gao Huimin, Gao Shiyang (152)
Vapor—Liquid equilibrium of $H^+, Li^+ // Cl^- - H_2O$ ternary system at 25°C	Gao Shiyang, Gao Huimin (156)
The solubility of ternary system $Li_2SO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ at $-20^\circ C + 50^\circ C$	Xia Shuping, Pan Huanqian and Gao Shiyang (159)
Studies on the vapor-liquid equilibrium and properties of physical chemistry in liquid phase for the ternary system $Li_2SO_4 - EtOH - H_2O$ at 25°C	Pan Huanqian Xia Shuping and Gao Shiyang (163)
A study of vapor—liquid equilibrium for the ternary system $Li_2SO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ at plateau atmosphere	Pan Huanqian Xia Shuping Gao Shiyang (167)
The vapor-liquid-solid phase equilibria of $MgSO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ system	Xia Shuping, Zhang Xiaojun, Wang Guifen and Gao Shiyang (170)
A study on Equilibrium Solubility of $Li^+, K^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ Quaternary Reciprocal System at 50, 75°C	Ren Kaiwu and Song Pengsheng (174)
Solubilities and properties of solution in the system $Li^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ at 25°C	Ren Kaiwu Song Pengsheng (179)
A study on the ternary system $Li^+, K^+ // SO_4^{2-} - H_2O$ and $Li^+, Mg^{2+} // SO_4^{2-} - H_2O$ AT 25°C	Li Bing Wang Qingzhong Li Jun Fang Chunhui Song Pengsheng (185)
Thermodynamic properties of $KCl - LiCl - H_2O$ system at 25°C	Li Jun Song Pengsheng Yao Yan Wang Ruiling (192)
Thermodynamic properties of electrolyte solutions: an EMF study of system $LiCl - MgCl_2 - H_2O$	Wang Ruiling Yao Yan Wu Guoliang (198)
Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous mixtures of Li_2SO_4 and $MgSO_4$	Zhang Zhong, Yao Yan, Song Pengsheng, Chen Jingqing (206)
Thermodynamics of Aqueous Electrolyte Solution, Isopiestic Determination of Osmotic and Activity Coefficients in $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ System at 25°C	Yao Yan, Sun Bai, Song Peng-Sheng, Zhang Zhong, et al. (214)
Studies of Thermodynamic Properties for $LiCl - Li_2SO_4 - H_2O$ System at 25°C by EMF Method	Wang Rui-Line, Yao Yan, Zhang Zhong, Wu Guo-Liang (225)
Calculation of Isohydroses on the Phase Diagram for a Multicomponent Salt—water System	Song Pengsheng (235)
Determination of solubility product of Mg-Oxychloride and estimation of its thermodynamic function	Xia Shuping et al. (244)
Investigation of Heat of Formation of Magnesium Oxychloride	Zhai Zong-Xi, Liu Shu-Shen, Xia Shu-Ping (251)

- Heat in Setting of MgO—MgCl₂—H₂O System and Influence of Additives
..... Zhai Zongxi, Li Jicai, Xia Shuping (256)

III. Kinetics, thermal behaviour and the others

- Design a multi-parameter automatic following system for the salt dissolution kinetics ...
..... Zhao Jupei, Qi Yongtang, Xia Shuping, Gao Shiyang (262)
- Auto-switch system of multi-electrodes and Calculation soft in kinetics study
..... Li Qingfeng, Xia Shuping, et al. (271)
- The Microcomputer Detect the Property of Chloric Electrode
..... Xia Shuping, Li Qingfeng (277)
- Dissolution Kinetics of Carnallite Hong Xianlan, Xia Shuping and Gao Shiyang (283)
- Study on the manufacture of AC—1 type solid electro—conductance meter
..... Chen Zhiqian, Gao Shiyang, et al. (290)
- Thermal dehydration and mechanism of epsomite Gao Shiyang (299)
- Study on electric conductance and thermal analysis of Li-Carnallite
..... Gao Shiyang, et al. (307)
- Study on the behaviour of bishofite and Mg—oxychloride during thermal decomposition ...
..... Xia Shuping, et al. (315)
- Study on physico — chemical properties of MgCO₃ • 3H₂O and its dehydrated product
3MgCO₃ • Mg(OH)₂ • 4H₂O Hong Ruixiang, Xia Shuping, et al. (327)
- Determination of expansion and contraction coefficient of Mg—Oxychloride cement
..... Xia Shuping, et al. (332)
- Determination of MgOHCl and MgCl₂ in the hydrated products during heating of MgCl₂ •
6H₂O Xia Shuping, et al. (339)
- Study on improving waterproof of Mg—Oxychloride cement by additives
..... Xia Shuping, et al. (344)
- Preproduction of anhydrous magnesium chroide by ammonium carnallite mothed
..... Yan Ruping, Xia Shuping (351)

综合开发和利用柴达木盐湖资源

高世扬 彭广志

(青海省化学学会、青海省化工学会,810008)

青藏高原盐湖硼砂早在2000年前就通过波斯古道,运往地中海沿岸的古希腊和罗马帝国,用于医药和贵金属加工。明朝李时珍著“本草纲目”金石篇中所载西北“逢砂”,就来自青海西部柴达木盆地的大柴旦一带。解放前,当地蒙古族牧民,每年夏天来到大柴旦湖滨放牧的同时,收集硼土,用沸水浸取,含硼溶液在土坑中过夜冷却结晶粗硼砂,再结晶得粒径大于1公分的无色透明硼砂晶体,行销西北和全国各地。

解放后,1957年柳大纲和袁见齐两位学部委员组织领导的中国科学院盐湖科学调查队,于9月中旬在察尔汗盐滩发现光卤石和富含钾镁盐的晶间卤水,下旬在大柴旦盐湖地表卤水区底部沉积中发现柱硼镁石,最先确定大柴旦湖水和一里坪卤水富含锂和硼等,为地质部门从事柴达木盐湖资源勘探奠定了重要的科学基础。经过1958—1959年中苏“盐湖勘探和开发利用”国际合作研究,青海地质局大柴旦地质队和第一地质队的大量资源勘探工作,中国科学院化学研究所,盐湖研究所和北京地质研究所,北京地质学院和地质科学院,化学工业部天津化工研究院和上海化工研究院,轻工业部塘沽制盐工业科学研究所,北京大学和兰州大学等有关高等学校的辛勤劳动,确认柴达木盆地盐湖资源是我国西部的一个重要无机盐宝库。

一、柴达木—盐的世界—聚宝盆

柴达木是我国青藏高原上的一个内陆盆地,位于青海省西部。这里地势高,平均海拔在3000米以上,向南翻过昆仑山可去西藏自治区,有青藏公路从西宁经格尔木直通拉萨,青藏铁路从西宁经德令哈到格尔木。向西以阿尔金山与新疆为界。向北穿过祁连山通往甘肃省河西走廊。

这里地处亚洲内陆腹地,远离大洋,是印度板块与欧亚板块的交汇处,地壳活动频繁,温泉和泥火山发育,有丰富的盐类物质来源。常年只有冬季和夏季之分,夏季炎热,冬季严寒,日最大温差可达30℃,年蒸发量远大于降水量。正是这样的特定条件为盐卤天然蒸发浓缩,盐类富集成矿提供有利条件,形成了世界罕有的现代地表盐湖群。多年来经过地学、化学、矿业和盐化工等多学科的专业调查,地质勘探和科学研究,已发现大小盐湖25个,查明的资源十分丰富,尤其是盐湖资源分布面积广,储量大,类型齐全。

从青海湖以西的茶卡盐湖开始,沿茶茫公路西行,沿途可顺次见到柯柯盐湖,小柴旦盐湖,大柴旦盐湖,马海盐湖群,再往西就进入一里坪地区,上百公里范围内到处是盐。柴达木中心湖盆地带,东起南、北霍布逊盐湖,经察尔汗盐滩,达布逊盐湖,别勒滩干盐湖,东台吉乃尔湖和西台吉乃尔湖,到察汗斯拉图,东西几百公里长,南北数十公里宽的地域内,处处是盐的世界,是有待全面开发利用的聚宝盆。

二、资源特色

柴达木盆地盐湖矿产的特点是多种有用盐组份共生，液体矿与固体矿共存。目前已找到盐类矿物 42 种，主要工业矿物有石盐(NaCl)，芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，泻盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，钠硼解石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)，柱硼镁石($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和天然碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等。盐湖卤水富含钠、钾、镁、锂的氯化物，硫酸盐和硼酸盐。个别盐湖卤水中含铀和钍等放射性元素。柴达木盆地盐类矿产资源中氯化锂、氯化钾、氯化镁、硫酸镁和溴化物的储量居全国第一位，硼酸盐储量全国第二位。这里除盐湖资源外，还有供盐化工生产用的某些非金属矿产和金属矿产。

1、盐湖资源矿产

钾镁盐大型矿产地 2 处，察尔汗和大浪滩。中小型 5 处，一里坪、冷湖地区，东台吉乃尔湖，西台吉尔湖和大柴旦盐湖。察尔汗钾镁盐矿区面积最大，从东到西包括霍布逊湖，察尔汗盐滩，达布逊湖和别勒滩四个区段。面积 5800 余平方公里，储量最大。以液体矿为主，分地表卤水矿(达布逊湖)和晶间卤水矿，化学组成属氯化物型($\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$)，氯化钠常年饱和，部份卤水氯化钾饱和。可利用卤水埋藏在地表下 10 米以内。个别地段有钾盐沉积，但数量有限，主要沉积矿物有石盐，光卤石和水氯镁石。

硼酸盐大型矿床 1 处一大柴旦盐湖；中型矿床 1 处一小柴旦盐湖；小型矿床 1 处—雅沙图；卤水硼矿 3 处——里坪晶间卤水，东台吉乃尔湖卤水和西台吉乃尔湖卤水。大柴旦盐湖位于柴达木盆地北缘的一个山间湖盆内，盐沉积面积 160 余平方公里。湖区有常年性地表卤水，面积随季节变化，25—40 平方公里。湖区已找到 22 种矿物，其中硫酸盐矿物 10 种，硼酸盐矿物 9 种，氯化物矿物 3 种。勘探结果认为，大柴旦是一个大型低品位盐湖综合硼矿床。固体硼矿分布面积与盐沉积一致，有 6 个矿层。平均品位 $3.5\% \text{ B}_2\text{O}_3$ 。矿石最高品位 $18\% \text{ B}_2\text{O}_3$ 主要工业矿物是钠硼解石和柱硼镁石。液体硼矿又可分为湖表卤水矿和晶间卤水矿，两者都富含钠、钾、镁、锂的氯化物，硫酸盐和硼酸盐。

锂盐矿产主要赋存于盐湖地表卤水和晶间卤水中，共发现大型卤水矿 3 处——里坪，东台吉乃尔湖和西台吉乃尔湖；中型卤水矿 1 处一大柴旦盐湖。此外察尔汗和大浪滩卤水中锂盐的储量虽大，但锂的含量较低。一里坪盐矿位于柴达木盆地中部偏北，是一个沙下湖晶间卤水矿，面积约 360 平方公里。卤水中主要富含钠、钾、镁、锂的氯化物、硫酸盐和硼酸盐，氯化锂含量较其它盐卤高，镁与锂的比值比国外含锂卤水高 20 倍以上。

石盐矿产：柴达木盆地所有盐湖都有大量石盐沉积，氯化钠总储量超过 1000 亿吨。主要矿产地有茶卡盐湖、柯柯盐湖、察尔汗、达布逊、一里坪、大柴旦、马海湖群、冷湖、大浪滩，东西台吉乃尔湖和尕斯库勒湖 12 处。茶卡盐湖位于柴达木盆地最东部，海西州乌兰县青藏公路上茶卡以南约 4 公里处，湖区面积 140 余平方公里，部分地表有常年性卤水。湖中喀斯特溶洞发育，最大盐沉积厚约 15 米，周边有泻盐、白钠镁矾和芒硝沉积。矿石中氯化钠平均含量达 83%，石盐储量数亿吨。由于茶卡距离西宁最近(300 公里)，食盐生产历史较早，是目前青海省最大的盐业生产基地。

2、其它无机化工资源

柴达木盆地除盐湖资源之外，已探明可用于发展无机化学工业的其它矿产资源有，化工用石灰石矿约 15 亿吨；溶剂石灰岩矿 2500 万吨；重晶石矿 XXX 万吨；天青石矿约 XXX 万吨；硫精矿约 400 万吨。值得指出的是锡铁山大型铅锌矿矿山已经建成投产，开采过程中发现大量的碳酸铅和碳酸锌。

三、盐湖资源开发的现状

目前在柴达木盆地已有 4 个盐湖在开采食盐,5 个盐湖在进行盐化工生产。由于矿点分散,气候恶劣,生活条件艰苦,文化素质和科学技术及管理水平不高,区域经济条件差。多数企业长期从事单一产品的生产,资源开发利用的规模有限,综合利用程度很低,经济效益受到严重制约。

1、察尔汗钾镁盐工业的兴起和发展

1958 年在中国科学院盐湖科学调查队科技人员帮助下建成第一个钾肥厂,采用光卤石加水分解土法生产钾肥(50%KCl)近百吨。1965 年采用中国科学院青海盐湖研究所提供的浮选工艺使生产钾肥的质量和数量登上第一个台阶。随着光卤石采矿和运输过程机械化,在采用太阳池日晒制取光卤石技术(盐湖研究所成果)的基础上,使钾肥生产踏上第二个台阶,质量稳定在 90%KCl 以上,产量达到 3—5 万吨。在国家大量投资帮助下兴建年产 20 万吨氯化钾的青海钾肥厂,目前钾肥生产能力达到约 25 万吨。实际年产 10 万吨以上的钾肥,同时年产几万吨水氯镁石。

2、茶卡盐湖采盐业的发展

茶卡盐湖解放前就在开采食盐。1950 年建成茶卡盐场,半年以手工方式捞盐数千吨。六十年代随着兰青铁路通车,盐场以自力更生方式完成第一次技术改造,研制成采盐船,在盐湖上铺设轨道运盐车,使盐业生产进到稳步发展阶段。七十年代青藏铁路部份投入运行,建成运盐专用铁路线,采运堆储等盐业生产工程日益完善,形成多样化的原盐加工处理工艺,目前已成为青海省最大的比较现代化的盐业生产基地。

3、大柴旦硼化物生产的艰辛历程

大柴旦湖区采集硼土,炼制硼砂的生产工艺究竟从何时开始已难以考证。1958 年在中国科学院盐湖科学调查队科技人员的帮助下建成大柴旦化工厂,采用碱解钠硼解石生产硼砂,当年生产 50 吨品位 90% 的硼砂。1959 年在各项设施很差的情况下生产上万吨硼砂,困难时期生产迅速下降。1965 年建成年产 3000 吨硼砂车间,1977 年生产一级品硼砂近 5000 吨。随着矿源贫化,1983 年到 1988 年每年仅能维持 2000 吨硼砂生产,1988 年却迅速下降到仅年产 400 吨硼砂。1989 年建成年产 2000 吨硼酸的碳解钠硼解石车间,1990 年投产遇到蒸发器严重结垢,致使生产受阻。

中国科学院化学研究所 1963 年完成并提出大柴旦盐湖采用太阳池日晒湖水相分离盐类,生产高含硼锂的浓缩卤水,运用酸法从浓缩盐卤中生产硼酸的综合利用工艺过程。1983 年青海省人民政府采纳中国科学院青海盐湖研究所建议,把“大柴旦盐湖卤水提取硼酸和氯化锂中间试验”列为“六五”重大科技攻关项目。“七五”期间上升为国家重大科技项目中的一个专题。1990 年建成 26 万平方米太阳池日晒场并完成卤水日晒相分离盐类生产含硼和锂的浓缩卤水中试,1991 年 7 月 1 日建成硼酸中试车间,开始试车进行硼酸中试实验。1992 年底完成硼酸和氯化锂中间试验。

四、盐湖资源开发利用的前景

盐和盐化工产品在无机盐工业中具有重要地位。在现代工业、农业、能源、材料和国防工业生产中起着十分重要的作用。我国是一个农业大国,年产化肥 8450 万吨,其中钾肥产量仅十余万吨,比例严重失调($N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0.24 : 0.0003$),每年要进口大量钾肥。预计到 2000 年每年最低限度需要 130~150 万吨钾肥($KCl + K_2SO_4$)。青海钾肥厂第一期和第二期工程完成后,青海盐湖钾肥产量将达到 100 万吨,同时开发复杂卤水生产硫酸钾,才能最低限度地达到钾盐自给。

亚洲太平洋地区其它国家缺乏芒硝资源。目前我国年产无水硫酸钠近 80 万吨,青海产量仅万吨左右。预计 10 年内无水硫酸钠国内外市场容量可望增加 20~25 万吨,这就为柴达木盆地盐湖中的芒硝生产和销售提供广阔的市场前景。

1988 年全世界硼化学品的消耗量达 120 万吨(以 B_2O_3 计)。随着硼硅酸盐玻璃,玻璃纤维,绝缘材料和新型洗涤剂等工业的发展,硼化物的消耗将会以每年 3.5% 的速度增长。我国青藏高原盐湖硼砂在 100 多年以前曾长期垄断着世界市场供应,而今每年要从美国硼城进口硼砂。这就为青海盐湖硼酸盐的开发利用提供又一次机遇。

锂不仅是目前,而且在不远的未来被视为在能源和材料工业方面会扮演重要角色的一种轻金属元素。目前世界锂盐产量约为 2.5 万吨。智利 MINSA 公司 1992 年将建成年产万吨锂盐的盐湖卤水加工企业,加上美国银蜂地下卤水生产锂盐,世界锂产量的一半将来自盐卤加工过程。预计十年内我国锂盐产量将由目前的 5000 吨增加到 8000 吨,这一增长数额中的一部份有可能来自青海盐湖卤水综合利用过程。

黑色金属的钢铁和有机高分子塑料的发展已经达到人们需要的极限平衡值,从现在开始到 21 世纪被认为是轻金属的时代。铝镁合金和铝镁锂合金已经开始并将迅速进入人们的生活和宇宙空间。目前全世界每年生产 20 几万吨金属镁,而我国仅年产数千吨。青海盐湖镁资源得天独厚,加上正在兴建的黄河上游梯级水电,为我省利用氯化镁电解金属镁工业提供了十分有利的条件。

总上所述,根据青海盐湖特点,结合水电优势,考虑将要兴起的亚太地区经济圈,有计划、有步骤,有领导地开发盐湖资源,发展少数民族地区经济,前途光明,前景广阔。

五、几点设想和建议

根据柴达木盆地盐湖资源化学类型特点、分布、地理交通、能源条件等,重点湖区资源开发应当建设成为独具特色的资源型化学工业基地。具体的设想和建议如下:

1、建设一条资源型工业走廊

从格尔木市,经察尔汗,达布逊湖,锡铁山,小柴旦湖和大柴旦湖到大柴旦镇,近 200 公里长的地带内分布着钾镁盐矿,硼锂钾镁硫酸盐矿和铅锌矿等,资源区内有铁路和公路贯通。格尔木市水电和火电已并网送往察尔汗,若与锡铁山,小柴旦和大柴旦火电站联网,可以相互调节提高供电效能。达布逊构造发现天然气,达肯大板山南麓建有几处煤矿,同时拥有丰富的石灰岩可供利用。资源十分丰富,已建成年产 20 万吨氯化钾的青海钾肥厂,正在继续进行年产 80 万砘氯化钾的二期工程建设,相应地开发钾盐系列产品,积极重视卤水中镁盐的综合利用。

利用锡铁山的铅锌矿,建设适度规模的冶炼厂,提炼铅、锌和其他贵金属,利用副产硫铁矿生产足够柴达木盆地需用的硫酸。还可以考虑发展铅、锌、钡和铁等的各种化学制品。

根据大、小柴旦盐湖资源的特点,着重研究开发低品位硼矿的采矿和加工技术。综合利用富含硼和锂的大柴旦盐湖地表和晶间卤水,“八五”进行大柴旦盐湖硼和锂的工业性试验,在“九五”期间建成一个规模为万吨级的综合盐化厂。除主要产品硼酸、硼砂、碳酸锂和氯化锂,元明粉外,还可以生产氯化钠、硫酸钾、硫化钠等多种产品。

盐化工和石油化工密切结合,互相促进,共同发展可以降低生产成本,提高经济效益。将本区建设成为资源型工业走廊。将资源优势转化为经济优势,为整个柴达木盆地各种资源的综合开发利用树立典范,积累经验,培养和输送管理和科技人才,积聚资金,带动全区、全省的经济发展。

2、积极发展盐系列产品和盐碱联产

茶卡和柯柯盐湖已建成 100 多万吨原盐生产能力的盐场。近期以改进原盐产品质量为主，有计划地扩大再生盐生产规模，改善盐产品在国内市场上的竞争能力。今后应考虑有计划有步骤地研究开发各种医疗保健用盐和牧畜饲料用盐。开发太阳池技术在盐业生产中的利用，积极争取在茶卡盐场或柯柯盐场基础上筹建以盐碱联产为核心的大型碱厂。

3、组建盐湖化学制品企业集团

组建盐湖化学制品企业集团，把盐湖资源开发利用中的多层次科研、设计、生产和销售等方面的单位组织起来，协调安排，共同发展，形成开发盐湖的整体力量，使盐湖资源开发利用中的各方面工作（无论中央的、省级和地方的）都能有计划，有步骤地稳定发展。

4、成立盐湖资源专家顾问咨询组

在青海省、海西州政府领导下成立盐湖资源专家顾问咨询组，协助有关部门在已有 国土规划，科技规划和发展战略研究基础上研究并提出盐湖资源开发战略和长远规划的实施细则和步骤。为盐湖资源开发利用提供咨询。

5、制定政策、广开财路

在盐湖资源开发中科学技术是关键，为吸引技术和人才，为使科学技术深入盐湖化工生产，需要制定切合青海实际的一系列政策。如科研与生产部门合作开发政策等。无论建设国家级大型企业，还是发展地方企业在筹集资金时，可以考虑积极创造条件，吸引外资，采纳国内外用户的补偿贸易投资，可以企业集团名义发行盐湖开发债券或股票等形式，筹集建设资金。要做到这一点，也要有相应配套的政策。

6、加强技术培训，恰当安排基础研究和学术交流

柴达木盐湖地处偏远，对外交往不便，区域经济条件差，科学技术比较落后，平均文化水平不高。在盐湖资源开发过程中为提高企业经济效益，应逐步推行就业前技术培训。加强在职技术人员的提高，技术工人和管理人员的轮训和培训工作。

要开发盐湖就要认识盐湖资源的各个方面，要创造具有自己特色的盐湖化工生产体系，要避免或减少盐湖资源开发利用过程中的自然或人为的灾害，应恰当安排某些必要的盐湖科研工作和学术交流活动。这样，可以集思广益，保证重大决策的科学性或为重大的工程项目提供充分的可靠的科学依据和设计依据，同时能不断地提供新工艺、新技术、新方法或新材料，以提高盐化工行业的整体水平和经济效益。

青海察尔汗盐湖镁盐资源的综合利用

夏树屏 宋明礼

中国科学院青海盐湖研究所

内容提要 文中在简要介绍了青海察尔汗盐湖镁盐资源及其开发概况之后,着重论述了察尔汗盐湖年产 20 万吨钾肥厂于 1991 年底投产后,副产 100 万吨水氯镁石进行综合利用时,可供选用的各种工艺方法和应用途径。

关键词 制盐副产品 镁矿物 综合利用

1 察尔汗盐湖镁盐资源及其开发简况

青海有 31 个盐湖,其中以察尔汗盐湖是面积最大的无机盐矿基地,察尔汗湖区位于柴达木盆地中部,面积为 5856 平方公里,海拔 2670 米,是包括干盐滩和一系列水湖的大型钾镁盐矿产地,以液相钾镁盐为主,伴生固体镁钾盐和石盐等综合矿床。它的晶间卤水基本上属 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, H_2O 四元体系,天然蒸发析盐顺序为 $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。现处于钾光卤石和水氯镁石沉积时期,在自然冷冻日晒后,可以由卤水中获得钾光卤石和水氯镁石矿物,它们是镁冶金工业原料。

察尔汗盐湖钾资源占全国钾资源的 97% 以上,国家“七五”期间在该盐湖区建成年产 20 万吨钾肥厂,“八五”期间将建成 80 万吨氯化钾的生产基地。生产一吨氯化钾副产约 10 吨水氯镁石,老卤中还能析出大量的水氯镁石。因此有数百万吨水氯镁石,把它堆积在盐滩上,或放回湖水中都会影响钾光卤石矿,不能保证钾盐的正常生产。这样大量的镁资源的利用是一个重大而又困难的综合开发问题,由于该矿数量大,经济上超过钾盐生产的产值。国家一直十分重视这一问题,曾多次组织规划,落实攻关项目。七十年代和“六五”期间,组织由水氯镁石制镁砂、制无水氯化镁电解金属镁,“七五”期间的钾光卤石炼镁和镁水泥开发利用等项目;这几年间,菱镁混凝土代木材料在全国兴旺发展时,每年向各地运出水氯镁石 20~30 万吨,缓解了镁盐的积累,但尚未能解决镁盐利用问题,需要各个部门配合,进行多途径的综合利用。

早在 1958 年已确定察尔汗地区是一个大型的钾镁盐矿床,主要是钾光卤石矿和水氯镁石矿。从盐湖中析出的钾光卤石矿含有较高的氯化钠,钾光卤石的纯度一般为 65~75%,含 KCl 17~20%, MgCl_2 28~30%, NaCl 10~15%, CaSO_4 0.85%。这种天然的钾光卤石矿含 NaCl 量高,不能直接作为钾光卤石炼镁原料,上海化工研究院、长沙矿冶研究院采用天然钾光卤石,按 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度控制热溶解—冷结晶法可以制得含 5% NaCl 的人造钾光卤石作为炼镁原料。现在民和镁厂进行生产性运转。中科院盐湖所曾采用反浮选法,选出杂质 NaCl ,提高钾光卤石纯度可以获得含 $\text{NaCl} < 5\%$ 的钾光卤石。1989 年中科院盐湖

所利用分析控制组分点获得含钾光卤石大于 95%, NaCl < 5% 的可喜结果, 该法若在盐田中放大成功, 可以为光卤石电解金属镁工业提供合格的原料而降低能耗, 缩短工艺流程, 提高经济效益, 前景较好。

水氯镁石是由析出钾光卤石的母液和生产钾光卤石的废液放回盐田或沟槽中, 在自然日晒条件下析出的。这种矿物是得天独厚、世界罕有, 不用工艺加工和耗能, 采集方便而且廉价的镁矿物。根据近 15 年来对 7 个水氯镁石矿样的化学分析平均结果, 含 $MgCl_2$ 44.64%, $MgSO_4$ 0.2%, KCl 1.01%, $NaCl$ 1.13%, $CaSO_4$ 0.27%, B_2O_3 $38.8 \times 10^{-4}\%$ 。作为电解用水氯镁石而言, SO_4^{2-} 和硼盐是有害杂质, 应加以控制。研究结果表明: 老卤中初期析出的水氯镁石中杂质主要是母液夹带, 由于水氯镁石是粗大针状晶粒, 在堆放过程可以起到母液滤液作用, 若在现场可用淡卤水加以洗涤, 能保证质量。水氯镁石一般能达到 97~98%, 其他盐含量为 2—3%, 接近于挪威净化的水氯镁石原料。

2 察尔汗盐湖镁盐资源的综合利用

2.1 钾光卤石的利用

察尔汗盐湖生产的光卤石主要应用于生产钾肥和氯化钾, 少量作为钾光卤石炼镁的原料。1983 年长沙矿冶研究所完成由天然钾光卤石经热溶结晶法生产人造光卤石的中间试验, 它的平均化学组成为 $MgCl_2$ 32.27%, KCl 23.74%, $NaCl$ 5.60%, H_2O 38.55%, SO_4^{2-} 0.25%, B $2.90 \times 10^{-4}\%$ 。粒度为 0.5~2.5 毫米。在流化床中脱水可达 H_2O 3~5%。它作为电解金属镁的原料, 溶渣作为钾肥。该方法在青海民和镁厂已作为进行生产金属镁的流程。

2.2 水氯镁石的利用

察尔汗盐湖目前 20 万吨钾肥生产所副产的 100 万吨水氯镁石, 这么大量的水氯镁石利用必须是采用多种综合途径, 可分四大方面: 制无水氯化镁作为炼镁原料; 生产氧化镁、镁砂及高钙镁砂; 制氯氧化镁水泥; 其他镁系列产品。

2.2.1 由水氯镁石制取无水氯化镁电解金属镁

制取无水氯化镁的方法大致有三种:

复盐法

加入 NH_4Cl 于水氯镁石水溶液中, 利用 NH_4Cl — $MgCl_2$ — H_2O 三元体系溶解度合成铵光卤石 $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 进行铵光卤石脱水, 脱铵, 可以抑制氯化镁水解, 制取近于无水的氯化镁。中科院青海盐湖所、郑州轻金属研究所曾先后进行了小试、扩试后, 郑州轻金属研究所又在宁波盐场进行喷雾造粒并一次脱水、二次沸腾脱水。脱水料的质料一般为 $MgCl_2$ 59~63%, NH_4Cl 25~29%, H_2O 2.5~6%, NH_3 1.5~2.0%, MgO 0.05~0.15%, 用脱水料再进行熔融脱铵, 可获得溶体中 $MgCl_2$ > 92.4%, 电解金属镁时电流效率达 95%, NH_4Cl 收率大于 80%, $MgCl_2$ 收率大于 90%。这套工艺流程获得较好的技术指标, 经济合理。由于设备腐蚀, NH_4Cl 粉尘的捕收及 NH_4Cl 收率偏低等问题尚需进一步改善, 此法在国外和国内仅进行了中试, 未进行建厂生产。

水氯镁石一次脱水融熔氯化法

美国道公司和镁公司生产金属镁的方法, 是用 $MgCl_2$ 饱和水溶液经喷雾沸腾脱水至含 $MgCl_2$ > 70% 的二水氯化镁, 将它加入含电解质的熔融槽中, 通入 Cl_2 气对熔渣 MgO 进行氯化, 氯化后的氯化镁熔体转入电解槽进行电解金属镁, 产品质量符合要求, 提高了生产能力和镁的利用率, 但电极消耗大, 电耗高。

长沙矿冶研究所, 贵阳铝镁设计院等单位在厦门镁厂采用一次脱水料在 $\varnothing 800$ 毫米的氯

化炉中生产 50% $MgCl_2$ 熔体, 11~12 吨/天·米², 年产 100 吨金属镁配套中试。氯耗 1.7~2.0 吨/吨镁, 电耗 6800~7000 度/吨镁。所得熔体中含 $MgCl_2$ 50~60%, $MgO < 0.5\%$, 电流效率大于 88%。该法与电解金属镁的副产 Cl_2 配套, 可以自身平衡, 进一步完善, 可望进行生产。

在 HCl 气氛中脱水制取无水氯化镁

挪威诺斯克, 希德罗公司采用提钾后的 $MgCl_2$ 废液, 用 $CaCl_2$ 除 SO_4^{2-} , Cl_2 除 Br^- , 萃取法除硼。净化后的母液浓缩至 $MgCl_2 > 45\%$ 的溶液, 进行喷雾造粒, 一次脱水, 在 HCl 气氛中脱至含 $MgCl_2 > 95\%$, $MgO < 0.5\%$ 的无水氯化镁, 回收尾气中稀 HCl, 用盐析萃取蒸馏可得干燥氯化氢, 循环使用。该产品作为电解金属镁时, 其电流效率为 85~90%, 生产总能耗 105×10^6 ~ 116×10^6 千焦/吨。这种方法易于自动控制, 设备密闭性好, 每小时排入大气的氯化氢气体仅 1 克, 环境保护良好。该法年产 6.5 万吨无水 $MgCl_2$, 每年生产 1.5 万吨金属镁。所生产的无水 $MgCl_2$ 产品可以包装存仓作其他方面使用。这种新工艺的成功, 表明防腐材质和设备工艺技术等有突破性的进展, 已成为镁的现代化生产企业。

早在六十年代中期, 中南矿冶学院曾进行过 HCl 脱水应用基础研究。七十年代许多单位对稀盐酸废液加盐萃取蒸馏浓缩作过不少的实验研究。冶金部组织轻金属研究所、中南矿冶学院、贵阳铝镁设计院等单位在汕头电化厂进行了 8 年中间试验, 采用流化床一次脱水料含 $MgCl_2$ 69.18%, MgO 2.39%, H_2O 24.32%, 在含 HCl 33.5%, H_2O 2.08% 的气体流化床中脱水, 所得产品含 $MgCl_2$ 89.09%, H_2O 1.75%, MgO 0.08%, $FeCl_2$ 5~10%, $MgCl_2$ 的收率达 91.7%。由产品中质量看出, 设备腐蚀严重, 除材质没有解决外, 设备的运转, 气固液分离, 系统的密闭性等尚存在不少问题, 由于资金短缺, 技术和设备难关未完全突破而中断了中间试验。

2.2.2 由水氯镁石制氧化镁和镁砂

由水氯镁石制氧化镁和镁砂的方法大致有三种:

热解法制氧化镁和盐酸

以色列死海 Periclase 公司, 美国密执安州的 Manistee 厂和东德都建立了由卤水热分解制 MgO 的生产厂。重烧 MgO 在高温下压制成镁砖用作耐火材料, 尾气 HCl 吸收可达 18% 以上作为分解磷矿用, 镁砂纯度 96%, 年产 300 万吨卤水作为原料生产氧化镁及镁砂, 占镁砂世界总产量的 1/3。

六十年代, 鞍山焦耐院和太原钢铁厂等单位采用喷雾饱和氯化镁溶液和二水氯化镁晶体在 Ø2230 毫米, Ø580 毫米的流化床中对氯化镁水合物进行热分解, 所得 MgO 用水洗后轻烧, 死烧镁砂 $MgO > 96\%$, 体积密度仅 2.38~2.71 克/厘米³。七十年代中期洛阳耐火材料研究所采用 Ø300 毫米的快速分解炉进行饱和氯化镁溶液喷雾热解氯化镁水合物。热解率 > 98%, 镁砂中 MgO 99.6%, 耐火砖的体积密度达 3.24 克/厘米³, 符合高纯镁砂的规格, 这两次中试 HCl 尾气未经处理。1988 年上海硅酸盐研究所、青海盐湖研究所等在马鞍山矿山设计院进行 Ø100 毫米的流化床全流程封闭扩试, 其产品经水洗、轻烧、铸模后, 在 1800°C 下煅烧得高纯镁砂 MgO 99.9%, 体积密度 > 3.4 克/厘米³, 超过宝钢进口的日本镁砂质量。目前正在完善工艺的全流程。

水氯镁石与石灰或白云石反应制氧化镁

将 $CaCO_3$ 锻烧为 CaO , 白云石 $CaMg(CO_3)_2$ 锻烧为 $CaO + MgO$, 产物水化后为碱性与卤水中 $MgCl_2$ 反应形成氢氧化镁, 再灼烧为轻质 MgO , 死烧为高纯镁砂及白云石镁砂。

多年来洛阳耐火材料研究所采用察尔汗水氯镁石与青海互助石灰石为原料, 经加工后所得 $Mg(OH)_2$, 过滤性能好, 获得符合质量要求的高纯镁砂, 该法正在进行中试。