

科技情报资料汇编

【无机部分】

上 册

青海省化工研究所情报室

一九八〇年元月

目

录

1. 太陽能	(1)
2. 天然气情报报告	(6)
3. 钙芒硝的综合利用问题	(13)
4. 天然碱综述	(22)
5. 发展我省无机盐化工参考资料	(35)
(1) 从盐湖提钾	[35]
(2) 死海提钾及综合利用	[39]
(3) 国外用氯化钾为原料生产碳酸钾的发展 状况简介	[43]
(4) 用氯化钾为原料生产磷酸二氢钾	[49]
(5) 论叠氯化钾在农业上的应用	[55]
(6) 用离子交换法从氯化钾生产不含氯的 NPK 复合肥料	[63]
6. 死海提钾综述	[73]
7. 国外湖水盐田工程	[93]

太 阳 能

太阳辐射电磁波形式的能，地球约得到其一百亿分之五，一年共接受 $751 \cdot 10^{15}$ 瓦时，这个数宇异常巨大，据估计地球上此数，石油天然气的全部储藏量，不过相当于两个星期太阳辐射到地球上的能量。

地球上的能源，除铀、钍、重水等核反应原料外，其余都来自太阳能，水力、风力、地热、石油、天然气归根结蒂，无非来自太阳能，人类一直在利用间接的太阳能，近年来开始重视直接利用太阳能的研究工作。有些国家设立专门机构，研究太阳能。例如：美国威士康辛大学有太阳能实验室，科罗拉多州有太阳能公司。太阳能研究所和太阳能应用实验室，亚利桑那州有太阳能实验室，宾州有海洋太阳能公司，德克萨斯州达拉斯大学有太阳能实验室，阿贡内国立实验室设有太阳组，南卡罗林那州有太阳能公司，科威特科学研究所太阳能室。除专门机构外，其它有关机构研究太阳能者不胜举，例如瑞士联邦工学院环研研究所，美国海军空间研究中心，德莱威州大学能量转化研究所，康州联合技术研究中心、环研和人中心，波斯顿大学化学系，加州工学院火箭实验室、约翰霍普金斯大学应用物理实验室，澳洲墨尔本大学机械系，美国农业部农科院西部地区研究中心，加州大学电工和计算机系，加州工业大学工学院，农学院、建筑学院、印度塔塔基础研究所化学物理室，美国乔治亚工学院电工系，乔治亚大学物理天文系，麻省理工学院机械系，亚利桑那州大学机械系，澳洲新南威尔士大学物理系，斯里兰卡大学机械系，加拿大，美属哥伦比亚大学机械系，瑞典查尔默工业大学能量转化系。

英国剑桥大学物理化学系，印度原子能研究中心化学室，意大利巴里大学物理研究所，以色列尼吉夫大学机械系，新西兰坎特伯雷大学农机系，西德普朗克学会弗立兹—哈勃研究所，法国Provence大学太阳物理系。

国际性的太阳能杂志在美国出版，苏联乌兹别克科学院出版太阳能技术双月刊，美国将它每期全文翻译出版。

这些情况说明太阳能研究已在全世界普遍展开，人们对它寄予很大希望。

我国郑州工学院出版“太阳能利用”期刊，甘肃油漆厂涂料研究所试制纸镀膜，作为太阳灶廉价反光材料，河南省商丘县李口公社有沼气太阳能办公室，郑州三中有太阳能小组，国家基建建材研究院试制驱动太阳灶，我国对太阳能的研究方兴未艾。

地球如无大气，空气质数为零，日照为 0.135 瓦/厘米^2 。在空气质数为一的地方，日光通过大气过滤，大气中有水蒸气，二氧化碳，氧，臭氧及其它气体，日照为 0.107 瓦/厘米^2 。这是讲太阳在垂直方向，集光面在水平方向，地球的轴角 23.5° 自转，说明太阳很少在天顶。如有一个检测面平放在地上，太阳与检测面的法线方向成 φ 角，则日光功率 P 为：

$$P = x(\varphi) \cdot \cos \varphi$$

其中，在空气质数为一的条件下等于 0.107 瓦/厘米^2 ，因故一般地是 φ 的函数。日光通过大气，部分被吸收和被散射， φ 角愈大，必须通过大气的路程愈大，光能吸收和散射的愈多， x 值下降。

太阳对日照的影响

日光角								
φ	0	10	20	30	40	45	50	55
α	1.07	1.06	1.05	1.03	0.993	0.968	0.939	0.903
φ	60	70	75	80	85	87	88	
α	0.855	0.717	0.603	0.451	0.233	0.142	0.095	

日光角 φ 一年四季不同，在六月份为 $L - 23.5^\circ$ ，在一月份为 $L + 23.5^\circ$ ， L 为纬度，青海大致在北纬 $32 - 39$ 之间， 36° 纬线，即福化、黄德、香日德一线，横跨青海中部，最有代表性。日光角 φ 在六月份为 $36^\circ - 23.5^\circ = 12.5^\circ$ ，日照 α 约为 1.06 ；在一月份为 $36 + 23.5^\circ = 59.5^\circ$ ，日照 α 约为 0.855 。若把检测口向南斜放，使日光方向与检测口法线方向一致，则 φ 为零， $\cos \varphi$ 为最大值的 1 ，于是

$$P = \alpha(\varphi)$$

不过这样做不能减少日光经大气路程长度，因此不能影响 α 。在另一方面 α 是在空气质数为 1 的情况下测定的。青海高原的空气质数不到 1 ， α 值高于表内数字，高多少，有待实测。此外，青海尚晴天多，阴天少，是发展太阳能利用的极好地区。

太阳能的研究涉及多种学科。多种行业。综合性强、跨学科、跨行业协作性强。建议我省成立太阳能研究所。在师范学院、工农学院成立太阳能实验室。他们是综合单位、带头单位。各行各业为协作单位。

以下列举一些项目：

- 1、太阳能灶：现牧区群众以牛马粪作燃料，可以考虑用太阳能灶，如能折叠，便于搬运。
- 2、太阳能蒸馏釜：牧区群众饮用井水，并且要为牛羊打井水。若有蒸馏釜，则变盐水为淡水。
- 3、牛奶干燥皿：用干燥热空气使牛奶脱水干燥。
- 4、蔬菜干燥皿：用干燥热空气加工脱水蔬菜，逐步改变牧民产冬菜的习惯，由商业上供应脱水蔬菜。
- 5、太阳能水泵使河水向高处流，灌溉农田。
- 6、太阳能发电。
- 7、风力发电。
- 8、太阳能取暖。
- 9、工业废水用太阳能蒸发浓缩以便处理。
- 10、设立光合作用极强的藻类农场，供饲料用。
- 11、推广种植生长快的树木，用作烧柴或工业原料。

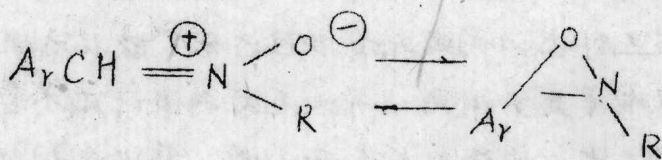
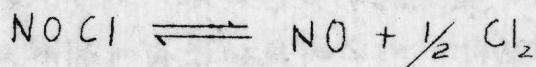
最后谈一谈太阳能与化工行业的关系。

美国海军空间研究中心于1976年8月提出一个太阳化学计划。内容是一个太阳化学发电厂，发电能力一万至二万千瓦。该厂分三部分：(1) 能量收集场：采用分散的太阳炉加热的化学反应皿；(2) 对电力需要能作更敏反应的能量储存锅炉罐，大量的能量以熔融盐热的形式储存起来，三天不靠太阳，不消耗柴油。(3) 常用的干蒸汽透平。工作介质采用 SO_2 或苯烷-二甲烷。以

SO_3 为例: 95°C 的 SO_3 气通入许多太阳炉, 被太阳能加热到 750°C , 然后进入离介室, 室内为用催化剂填充的管子, 管子也用太阳能加热, 经过管子时, SO_3 离介为 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, 并吸收热量, 离开离介室时气体达 $800 - 900^\circ\text{C}$ 温度到热交换器, 温度降到 $100 - 125^\circ\text{C}$, 然后到中心站, 先加热到 $\sim 395^\circ\text{C}$, 然后进入能蓄储存一锅炉槽底部的放热管。放热管内有催化剂, 又合成为 SO_3 , 合成在 $\sim 500^\circ\text{C}$ 下进行, 释放热量。每克分子 SO_3 为 ~ 98 千焦。这个反应热传到储存盐类。 SO_3 离中心站时为 115°C , 进一步冷却到 $\sim 95^\circ\text{C}$, 回到太阳炉, 一次循环共三分钟, 盐是混合的氟盐。

造这个厂的条件: (1) 每天有 8 — 10 小时的明亮日照。
(2) 有冷却水源。 (3) 厂区才常有微风。

又如光能可储存在化学势能中, 阴雨天化学“燃料”成为能源, 这种反应 $A \rightarrow B$, 是光化学反应, $B \rightarrow A$ 释放热量
例如以下的反应:



王宏昌

天然气情报报告

一、总的情况

天然气的成份，主要是甲烷，所谓湿气含80%以上，干气含90%以上，天然气化学可以说就是甲烷化学。现在天然气化学加工所利用的化学反应，仅占已知甲烷化学的很小部份。所以现阶段来说，阻碍天然气加工工业发展的不在化学方面，而在于如何实现甲烷化学的工业化即化学工程方面。

天然气加工工业对化学工程的要求是比较高的，一般来说比合成氨还要复杂一些，兹以简例说明之。

在化工生产中，流体输送的改造都是根据所谓伯努力方程，也就是说认为这些流体是伯努力流动的。由于伯努力方程规定了位能、动能、压力、体积等因素的变化相互依从关系，故据此便能设计一定压力和一定流量的管道和泵。对于天然气，则不尽然。由于其高度易燃易炸，对它的流动还有所谓稳定性的要求，即不但要考虑流体在管道中的前进，还要考虑在前进中流体自身的扰动，描述这种流动的是所谓欧拉方程。欧拉方程，在老的化工原理大学教科书中是不讲的，所以老式的设计颇不安全。

在化工设计中，设备的大小和个数，管道的粗细长短，是根据物料衡算来确定的，在确定时总希望利用系数放大一些，能耗小一些，这转周期小一些等等。通过综合平衡，这些都是可以满足的，而在天然气则又不然。既然在某些情况下混入空气是可以控制的，那末，在这个情况下保证混合浓度在外炸极限以外便成为首要条件，是改造设备乃至工艺的主要依据，能耗、这转周期等反成为次要的了。物料衡算方法也就不是唯一的和主要的了。

此外，对静电处理、热膨胀处理、排空阻火装置，行车开车的惰
性化措施等都有较高的要求。还有计测仪表、监测仪表、报警系
统乃至自动反馈控制等等。显然对于习惯于常规设计的同志有一
个再学习的任务。

虽则在理论上如何保证天然气化学加工的安全已不成什么问
题了，但在实际上，由于化学工程问题，自控远控问题，仪表问
题，操作问题和管理方面的问题，某些事故一时还难于完全避免。
所以结论是：天然气化学加工工业的发展必将^{继续}促进化学工程学的发
展，化学工程学的发展又将带动天然气工业的发展，一定的化学
工程的水平产生相应的天然气加工的水平。如开发格尔木的天然
气，现在便应着手考虑化学工程人员，自控人员，技术保安人员
，已经不算早了。现在的学校尚无技术保安专业，但熟悉这方面
工作的同志还是有的。

二、化学加工利用情况

1、天然气象煤气那样做燃料用，正在逐步减少，不久的将来
有可被完全取缔。许多同志说是烧人民币，日本人说是烧金子
，以后的燃料将主要是粉状而不是块状，主要是劣质而不是优
质，低效粉状的气化技术将得到大力推广。

2、天然气已不再被认为是一种燃料，也不是只能生产碳黑
的原料，而是象水、海水、化学、矿山、农付产品一样，可形成
化学工业中一个独立的体系，即所谓天然气化工。现在一般均习
惯地与石油化工相提并论叫做石油化工。从天然气能制得哪些化
工产品？也因与石油相提并论而不便准确回答。大致地看，有合
成氨、甲醇、合成油、乙炔、氢氰酸、甲醛、氯甲烷、硝基甲烷、

二硫化碳、烯烃、芳烃、等。这些是第一性产品。由此还可进一步制得肥料、有机玻璃、合成纤维、合成橡胶、塑料、医药、农药、炸药、高能燃料、溶剂等。还可回收硫磺。提氮和氨供尖端工业用。如果是湿气，则还可分馏乙烷、丙烷等高碳链烃作为进一步加工的原料。

3. 国内已制成了那些？以前主要是碳黑，现在则碳黑比例大降，有合成氨、乙炔、氢氰酸、氨、硝基甲烷、氯甲烷、甲醛等第一性产品。因此又制得合成纤维、合成橡胶等第二性产品。

三、加工方法与成本

1. 部份氧化法作合成气。

原理：甲烷分子中有四个氢一个碳，燃烧后希望多生成一氧化碳，经变换又变成氢，余下的二氧化碳可引回工艺自身使用，或作其它处理。这样，氢与余下的（空气中的）氮，大致不远离三与一之比，便是优质合成氨原料气。

用天然气的成本，比用煤低 45%，比用重油低 10%。国内外情况大致差不多。

2. 部份氧化法制乙炔。

乙炔的传统制法为电石法。其石为炔类法，一般均以两个碳以上的烃为原料。现以甲烷为原料，一个碳的烃，即天然气法。在一定的炉中，如旋焰炉和多管炉，经部份氧化使两个碳相连。消去多余的氢。按此法成本比电石法低一倍，特别成本中电力一项大为节省。国内外情况也大致差不多。

3. 直接氧化法制甲醛。

传统的方法为炉燃烧造气，合成甲醇，再氧化为甲醛，此法

然气代替制造气，成本降低50%，常压操作。催化剂为氧化氮，氧化氮来源于氨的氧化，故实际上是加氨。国内外情况大致差不多。

4. 直接硝化法制硝基甲烷。

常压或加压的管式反应器，反应剂由喷嘴射入，由自动分析仪反馈自动控制操作，甲烷转化率2—3%，国外为1.05—3%。精制产品，现达到95%的纯度。

5. 安氏法制氢氰酸。

甲烷与氨，提供氢氰酸分子中的氢、碳、氮。故原料有氨。催化剂为铂网。得率66%，与国外差不多，氨回收率16.5%，低于意大利而与英国差不多。

氢氰酸极毒，动辄致死，设计和操作都极予注意才行。现已有红外线浓度报警口。

6. 加热氯化法制氯甲烷。

由于氯化深度实际上难于断然分离，所以是混合物，即从二氯甲烷到四氯化碳都有，还有少量的氯化氢。氯甲烷类的生产一直用这个方法。除非该国没有甲烷原料，故无甚新颖之处，此不再介绍。

7. 深冷法提氮。

天然气中有微量的氮。氮与低级烃在物态随环境条件的变化方已，差异颇大，故改变环境条件，如温度、压力，可予分离。氮用于国防尖端工业有重要意义。

但深冷法不是最先进的方法，先进的方法是渗透法、吸收法。国内正积极研制中。

8. 乙炔的提浓。

前述提制的乙炔，浓度较低，称稀乙炔。稀乙炔也可以利用。例如直接合成氯乙烯。此氯乙烯亦为稀的，故又有四氯化碳，四

气乙烯溶剂提浓法。此外还可直接合成醋酸乙烯，与氨基酸合成丙烯腈等。国内也在积极研制中。但是，浓乙炔在工业上有其方便之处，故乙炔提浓作为一个独立项目发展甚快。

当前的提浓方法为溶剂法，分常温与低温两种，溶剂又有甲醇、液氨、丙酮等。故各种专利甚多，我国因甲醇与液氨价廉而易得，主要发展甲醇法与液氨法。现在经济指标为西巴比国外先进。

9. 由天然气制烯烃与芳烃。

从理论上来说，一个碳的甲烷可以联合成任意长的链，任何形式的链和任何的链形。它们在地底深处千万年并未中断这样表演的。然而在地面上人类却不能重复这个过程。以至半个世纪来逐渐趋向相反的结果：认为除双分子不饱和联合以外再不具备任何其它的联合能力了，并且还归咎于所谓甲烷的惰性。近代物理学的发展使打破这个惰性成为可能，打破甲烷的化学的局限性也因而成为可能。所以由天然气直接生产烯烃或环芳烃，不仅涉及化学工程学而且是甲烷化学的前进。例如用电子射线激发可使甲烷转化成 CH_3^+ 与 CH_2^+ 离子，从而容易地获得乙炔、乙烯、乙烷以及某些高级烃或芳烃。用幅射激发可以获得激发态的分子——离子反应。等离子体是一种高热能源和高度电离的气体，激发态的分子已经不多，大多为离子了。这些新技术虽较困难，然而并非高不可攀，现在国内正在积极研究中。

同理，打破甲烷的惰性以后，如能直接合成丙烯腈，氯乙烯等也应当成为可能。这方面的文献虽尚不多，但也陆续见到。可见天然气化工，当前的规模已经很大，将来还要更大，的确是天地广阔大有可为。

四：天然气加工工业系统表：

原书缺页

原书缺页

钙芒硝的综合利用问题

一. 概况

钙芒硝是芒硝的一种，是一种重要的工业矿物。化学成分主要是硫酸钠和硫酸钙，这两种硫酸盐往往以复盐的形式存在，但也有以混合物的形式存在者。纯矿物含 Na_2O 22.3%， CaO 2.01%； SO_3 57.6%，无色、浅黄色或灰色。硬度 2.5 — 3，比重 2.7 — 2.8。味苦咸。在潮湿的空气中为石膏的小晶体所复盖。钙芒硝矿一般含有石盐、硫酸镁、硫酸钾、碳酸盐、硝酸盐及 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等氧化物，但并非每矿尽有，来质的特性因形成条件和共生矿物不同而各异。

国内外对芒硝的综合利用进行过广泛的研究，特别是在苏联盛产天然芒硝，研究成果更为显著。但是，由钙芒硝为起点进行综合利用的为数很少，只有苏联关于天山一带的报导比较多。其它如法国、保加利亚、波兰、德国、西班牙、美国等虽也有所报导，多限于地质、矿物等方面之研究，关于综合利用仍十分有限。

我国的钙芒硝主要产于湖北、湖南、四川、青海等地点总储量的 70% 以上。

我国的钙芒硝极为丰富，仅互助、西宁、大通一带储量即在亿吨以上，品位也较好。（见表 1、表 2），位置就在铁路沿线，开采运输十分方便，是大打矿山之仗，发展我国化学工业极为有利的条件。

表1. 互助县钙芒硝矿的成份 (%)

77. 10

矿样编号	Na_2SO_4	CaSO_4	MgSO_4	水不溶物	总水份
1	27.89	12.17	0.14	16.41	43.47
2	24.66	13.12	0.19	17.29	43.37
3	31.51	7.10	0.07	15.99	45.19
4	28.05	8.60	0.11	22.19	41.59

注: 1. 样品水浴后分析测定

2. 总水份测定样品在 570°C 加热一小时

表2. 西宁小峡钙芒硝矿的成份 (%)

78.7

矿样编号	Na_2SO_4	CaSO_4	水不溶物	吸附水	吸附水和结晶水
1	26.83	10.68	25.59	19.67	37.41
2	27.87	13.41	28.48	21.22	36.73

注: 吸附水测定, 样品加热至 50°C 吸附水和结晶水测定, 样品加热至 550°C

湖南、湖北、四川作为我国钙芒硝的三大产区, 在综合利用方面曾作了大量工作, 特别是湖南和四川, 在分离工艺上还有一些创新, 如湿法球磨, 多级逆流浸取, 沸腾床蒸发等。我国从一九五八年以来, 先后有很多单位先后做了一些工作, 并成

产了一批产品支援工农业生产。但是由于缺乏资料，分离技术存在问题，致使成本、产品质量均不过关，更加上几乎与芒硝同类的石膏找不到用途，堆积如山，造成严重三废。所以我省丰富的钙芒硝资源迄今未得到应有的开发利用。今年我省首届科学技术大会上杨岩书记的报告中明确提示了开发利用我省自然资源的号召，并具体指出：要研究天然碱提纯和钙芒硝的综合利用问题，作为地方化工所，这是我们的当然任务。

二 钙芒硝的用途

从钙芒硝分离出来的芒硝和石膏广泛用于工业和农业，对支援我国社会主义建设有十分现实的意义。

芒硝可用于提取硫酸钠、元明粉以及制取硫酸、硫酸铵与硫化钠等重要化工原料。硫酸钠用于制取纯碱，烧碱并用于纸浆、玻璃、木磺制、瓷釉、群青，并用作缓蚀剂和制造中毒的解毒剂等。硫酸铵是一种速效氮肥，含氮约 20 ~ 21%，用于一般农作物，可作追肥、基肥、种肥，但在酸性土壤须与石灰配合（非混合）施用。此外还可作焊药、织物防火剂等。硫化钠又称硫化碱，用于制硫化染料，有机药品，纸浆，并用于制革人造丝、印染、橡胶以及食品工业等。元明粉化学组成与工业硫酸钠相同，但纯度高，颗粒小，医药工业中用作利尿剂和泻药。硫酸是化学工业中三大酸之一，用途十分广泛，群青又称云青或军蓝。是一种半透明的蓝色染料，广泛用于油漆工业，也用于橡胶、漆布、纸张、搪瓷、水泥方砖和彩色绘画的三色颜料。

石膏过去被看成一种没有什么大用途的废物，是开发利用这一自然资源的“绊脚石”。其实在国内外科技人员的长期研究中