

## 综述与专论

## 盐湖化学与化工现状及发展对策\*

## 附 件

## 盐湖化学与化工现状及发展对策专题组

编者按: 原中国科学院化学学部第 20 次学部常委会决定进行《盐湖化学与化工现状及发展对策》的专题调研。为此, 成立了以学部委员倪嘉缙先生为专题组长的调研组。经全组同志努力, 完成了调研报告。于 1994 年 6 月由倪嘉缙院士在中国科学院化学部提出了此项报告。

近来不少读者反映, 希望了解中科院院士咨询报告《盐湖化学与化工现状及发展对策》的内容。对策部分已在中国科学院院刊 1994 年第一期刊登, 本刊现将刊登附件部分, 以飨读者。

## 关于国内外盐湖的一般介绍

## 1 盐湖、我国的盐湖及其特点

湖泊按其湖水含盐分的多少可以分成四类: 淡水湖(fresh water lake); 半咸水湖(微咸水湖 brackish lake); 咸水湖(saline lake); 盐湖(salt lake)。盐湖通常是指湖水中含盐量超过 50 克/升的湖泊, 作为自然地理现象的盐湖, 是在错综复杂的地质条件作用下形成的, 同时也是盐—水物质运动在一定阶段的产物。盐湖水中蕴藏有许多重要化学成分, 是多种盐类的重要来源。

我国是一个多盐湖的国家。北起东北的大兴安岭南端, 沿长城内外阴山山脉—祁连山脉东端—冈底斯山脉一线的北部现代盐湖十分发育, 形成了中国的盐湖分布带, 约有一千多个盐湖坐落其中。西藏、青海、新疆、内蒙是我国盐湖分布最集中的四大省、区。其中尤以号称世界屋脊的青藏高原, 盐湖星罗棋布, 雪山与湖水相辉映, 使奇特的高原自然景观更加壮丽, 形成了世界盐湖主要分布区之一。青海省柴达木盆地素有“盐的世界”之美称, 仅察尔汗盐湖区面积即达 5856 平方公里, 是世界最大的干盐湖(最近报导称南美洲玻利维亚的乌尤尼盐湖面积达 9000 平方公里)。西藏境内有盐湖 170 多个, 总面积达 6000 平方公里以上。新疆自治区亦有“无百里之内无盐”之说, 可见大小盐湖之多。内蒙境内有 200 多个盐湖, 只是盐湖面积较小, 最大的也不过几十平方公里。此外山西运城盐湖面积近百平方公里, 是我国开采历史最久的盐湖。早在尧舜时期劳动人民就已汲卤制盐。

我国盐湖以数量多、面积大、类型齐全、湖水稀有元素含量丰富而著称于世。盐湖一般按其卤水的化学组成, 分为三种化学类型: 氯化物型、硫酸盐型、碳酸盐型; 而硫酸盐型又分成硫酸

\* 中科院院士咨询报告, 一九九四年二月。专题组长: 中国科学院院士倪嘉缙, 报告执笔人: 宋彭生。

镁亚型和硫酸钠亚型两种,因而也有人将盐湖分成四种化学类型.上述几种类型的盐湖我国都有分布.每种类型的盐湖卤水除主要成份氯化钠外,由于其它共存成份之差异或浓度间比值的不同,可能共生的盐类矿物种类也不相同.这些差异一方面表明了盐湖形成时主要物质来源的不同;盐湖的演化过程及其终结不同,另一方面在开采利用这些盐湖时,可以获得的化工产品种类亦不相同.我国青藏高原上许多盐湖卤水中皆富含硼、锂,其化学组成具有新的特点.有人建议把它们另辟一种新类型—硼酸盐类型盐湖.

## 2 盐湖的形成及世界盐湖的分布

盐湖是天然水系在特定环境中由成盐元素不断积累而形成的.根据范特霍夫的观点,地球的盐类的沉积作用是海水体系多相平衡的结果.地表的一切盐类矿层的来源是海水,由海水中的盐类形成了盐类矿床、盐湖和地下卤水.在地球表面上发生的许多表生作用—岩石的风化,大气降水,物质的搬运、聚集以及其它地壳运动等构成了盐湖形成的综合地质条件.由于气温的变化,风力剥蚀和雨水冲刷,地球表面上的岩石不断地风化变成细的颗粒,乃至最后变成土壤.大气降水造成地壳表面上水的不断运动.风化了岩石中可溶解成分逐渐进入水中,使得天然水溶解了多种溶质.其中大部分是无机盐类.就地壳表面岩石的化学成分而言,钠钾的硅铝酸盐占绝大多数.它们向水中的溶解趋势也大致相同.但是天然水在地表流动过程中,钾离子易于被粘土吸附或发生离子交换作用,致使汇集于大河或湖泊中的水体里,特别是海水里钾的含量明显地低于钠的含量.盐湖的化学成份正好反映出这些变化.

世界上各大洲包括南极大陆都分布有盐湖.大致可分北半球盐湖带;南半球盐湖带和赤道盐湖带.位于北纬  $12^{\circ}$  至  $63^{\circ}$  之间的北半球盐湖带横跨亚、非、欧以及北美洲,世界上大多数盐湖都集中在这里.其中著名的有中东的死海;独联体的卡拉—博加兹湾、英吉尔湖;我国察尔汗、大柴旦、扎仓茶卡;美国的大盐湖、西尔斯湖等.目前世界上资源开发利用程度最高的盐湖皆分布于此盐湖带.南半球盐湖带位于南纬  $18^{\circ}$  到  $42^{\circ}$  之间,包括南非、澳大利亚及南美西部.其中安第斯山中部盆地智利、阿根廷、玻利维亚三国交界处内陆封闭盆地中的盐湖最为重要.智利的阿塔卡玛盐湖兴建了综合利用工厂,已成为世界第三大锂盐生产者.赤道盐湖区位于东非高原著名的东非大断裂谷地区.以肯尼亚的马加迪盐湖最为著名.

现代盐湖的分布明显地反映出盐湖形成的历史及构造、地形、气候、物质来源、水化学特征等因素的影响,因而在地理上经常具有分带聚集性.在我国内蒙以碳酸盐型盐湖为主,新疆以硫酸盐型盐湖为主,青海柴达木盆地则以硫酸镁型—氯化物型为主,而西藏则为碳酸盐—硫酸盐型为主.

## 3 盐湖资源及其特点

现代盐湖资源一般都包括有盐湖卤水液体矿藏和盐类沉积固体矿藏两种.盐湖卤水则又有存在于盐湖表面上可以看到的湖表卤水和存在于盐类沉积晶体孔隙之间的晶间卤水两种赋存状态.大多数情况下盐湖资源是液固体二相共存的矿藏,这是盐湖资源与其它金属矿藏、非金属矿藏、煤矿、天然气等资源明显不同的一个特点.就盐湖资源的化学成分而言,不论哪一种类型的盐湖,在资源的储量中食盐都是最主要的成分.其它化学成分随着盐湖类型之不同而有所不同.氯化物型盐湖资源主要属于  $\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}/\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  体系,还含有少量钙和溴.硫酸盐型盐湖资源主要属于  $\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系和少量钾、硼等.碳酸盐型盐湖资源,属于  $\text{Na}/\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系,也含有少量钾.盐湖资源中的微量成分主要是稀碱金属锂、铷、铯、锶、硼、溴、碘等.我国盐湖尤其是青藏高原上的盐湖一般都含有较高浓度的硼和锂,可谓稀有成分不稀.

盐湖资源固体沉积有着明显的沉积特征,其沉积顺序一般是冲积—洪积碎屑沉积,湖相碎

屑沉积,湖相化学沉积.地层有着显著的沉积旋回,沉积的盐类多是层状或透镜状,在水平和垂直方向上有分异现象产生.在化学沉积中主要是天然水蒸发浓缩过程中早期形成的溶解度较小的化合物,例如钙、镁的碳酸盐、硫酸盐及其复盐(例如石膏、硬石膏、钙芒硝、杂卤石等),乃至岩盐、芒硝等.对于演化程度高的则也会有天然碱,甚至钾盐矿物.矿化度高的盐湖卤水由于水份蒸发可能一直有盐类正在析出.但随着环境温度的变化,析出的盐类矿物有所不同.在夏季主要是石膏、石盐、无水芒硝、光卤石、泻利盐、白钠镁矾、水碱等,而在冬季可能有水石盐、芒硝、苏打等.因而可以利用自然界温度的变化,在盐田中收采不同的盐类.

由于现代盐湖大多分布在蒸发量大降雨量少的气候干旱地区,这就决定了盐湖资源开发中充分利用自然能的必要性和可能性.这里的自然能包括有太阳能、风能、冷能等.因而盐湖资源开发工艺中,盐田技术便自然成为一个重要组成部分,以色列利用死海卤水生产氯化钾,即建造了面积达130平方公里的大盐田.由于在湖边缺乏合适的土壤用于修造盐田,这巨大的盐田是在盐湖之上修堤围湖而建造的.美国在三十年代开发西尔斯盐湖时,卤水都是输至车间多效蒸发器中进行浓缩的,当时经济效益很不错.但近年来能源费用上涨,经济效益日益减少.七十年代后期凯尔玛基公司在西尔斯湖也开始修建盐田(4.86平方公里),利用太阳能进行廉价的浓缩.

由于现代盐湖多分布在降雨量少蒸发量大的气候干燥地区,其自然条件给人类生活和生产带来许多不便,致使经济不甚发达.例如,我国盐湖的四大分布区域:西藏、青海、新疆、内蒙古都属于这种地区.而且多为海拔高、交通不便、经济技术不发达、社会发展较滞后的边远地区.这就给盐湖资源开发带来许多先天不足之处.例如销售产品需较长距离的交通运输,生产所需的技术保障条件整体水平低,人员的生产和生活条件较差等.国外的盐湖资源开发现场有较好的生活设施、相当方便的交通条件和优厚的待遇,以使人员安心工作.但在我国,目前还很难做到这样.

世界主要盐湖蕴藏的盐类资源的储量如表1所列.表中同时还列有盐湖的一些地理数据:湖面海拔高度、面积、水深等,以供参考.我国盐湖资源的储量数据一般较缺乏,察尔汗盐湖各种盐类的储量亦列在表1中.我国盐湖资源在四大湖区各有特点.在柴达木盆地共分布有盐湖27个,干盐湖6个,盐湖资源最为丰富.据不完全统计,柴达木盆地蕴藏有食盐2094亿吨、氯化钾(E级以上)5.9亿吨、镁盐36.5亿吨、芒硝矿64亿吨、硼矿(以 $B_2O_3$ 计)1175万吨、天然碱矿47.5万吨、石膏矿470亿吨、天青石( $SrSO_4$ )矿2000万吨、溴18.94万吨、碘0.8万吨.据称柴达木盆地盐湖资源如仅开发出初级产品,其产值即可达到12万亿人民币.

表1 世界主要盐湖的情况和盐湖中盐类资源储量(吨)

|                               | 死海     | 大盐湖    | 西尔斯湖   | 阿塔卡玛   | 察尔汗   |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 湖面海拔                          | -400   | 1280   | 512    | 2300   | 2900  |
| 面积                            | 1000   | 3600   | 1000   | 1400   | 5882  |
| 湖水水深                          | 400    | 5      | 晶间卤水   | 晶间卤水   | 晶间卤水  |
| KCl                           | 20 亿   | 1 亿    | 2850 万 | 1.1 亿  | 3.0 亿 |
| NaCl                          | 120 亿  | 32.3 亿 | —      | —      | 430 亿 |
| MgCl <sub>2</sub>             | 220 亿  | 12 亿   | —      | 1.2 亿  | 27 亿  |
| MgSO <sub>4</sub>             | —      | 1700 万 | —      | —      | —     |
| LiCl                          | 1700 万 | 322 万  | 26.6 万 | 280 万  | 995 万 |
| CaCl <sub>2</sub>             | 60 亿   | —      | —      | —      | —     |
| CaSO <sub>4</sub>             | 1 亿    | —      | —      | —      | —     |
| MgBr <sub>2</sub>             | 10 亿   | —      | —      | —      | —     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —      | 193 万  | 3000 万 | 1580 万 | 549 万 |
| WO <sub>3</sub>               | —      | —      | 7.5 万  | —      | —     |

注:湖的面积单位为平方公里,湖面海拔和湖水水深单位为米.

# 盐湖化学化工的国内外现状

## 1 盐湖及相关资源(海盐苦卤、地下盐卤)开发利用现状

盐湖矿产资源通常包含有液、固相两种矿床. 这里所谈盐湖资源的开发利用, 包括了这二者的情况. 由于海盐苦卤和地下盐卤(井卤)与盐湖卤水性质相近, 亦为无机盐类的天然液体矿床, 因此对这些相关资源的开发利用情况也简单加以说明.

盐湖及相关资源中的主要化学成份是碱金属、碱土金属的卤化物、硫酸盐、硼酸盐、碳酸盐、硝酸盐等(由成盐元素组成的化合物). 因此, 盐湖及相关资源开发利用的初级产品, 主要就是上述化合物和某些单质. 目前世界上由盐湖资源开发出的初级产品主要有: 氯化钠、氯化钾、碳酸钠(年产量皆在百万吨级以上); 硫酸钾、硼砂、硫酸钠、溴及其化合物(十万吨级以上); 氯化镁、氧化镁、盐酸、硼酸、金属镁(万吨级以上); 碳酸锂(千吨级以上). 此外, 与湖区其它资源一起加工处理获得的产品还有石膏、磷酸盐、硝酸钾等. 可以看出, 除食盐这一特大宗产品外盐湖资源开发利用中的‘特色’初级产品主要是钾盐、镁化合物、硼酸和硼酸盐、溴(碘)及其化合物、锂化合物等. 正是这些化合物和元素的化学构成了成盐元素无机化学的主要内容. 下表汇总了世界上几个典型盐湖资源的开发利用简况.

表 2 世界主要湖盐的开发利用情况

| 盐湖名称         | 投产年代 | 生产工艺技术             | 产品种类和规模                                                                             |
|--------------|------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 西尔斯湖<br>(美)  | 1917 | 相分离技术, 溶剂萃取        | 氯化钾 20 万吨; 硫酸钾 10 万吨<br>碳酸钠 140 万吨; 氯化钠 50 万吨;<br>硫酸钠 50 万吨; 硼砂 20 万吨               |
| 大盐湖<br>(美)   | 1932 | 相分离技术, 复分解转化, 盐田   | 硫酸钾 15~20 万吨; 水氯镁石 5~10 万吨<br>氯化钠 10 万吨; 硫酸钠 15 万吨;<br>金属镁 3.6 万吨                   |
| 死海<br>(以色列)  | 1930 | 相分离技术, 盐田, 浮选, 冷结晶 | 氯化钾 200 万吨; 硫酸钾 10 万吨;<br>溴 10 万吨; 溴化合物 20 万吨;<br>氧化镁 7 万吨; 盐酸 7.5 万吨;<br>硝酸钾 80 万吨 |
| 死海<br>(约旦)   | 1956 | 盐田, 冷分解, 浮选, 热溶结晶  | 氯化钾 120 万吨; 复合肥料 30 万吨                                                              |
| 阿塔卡玛<br>(智利) | 1985 | 相分离技术, 盐田, 浮选, 复分解 | 氯化钾 52 万吨; 硫酸钾 10 万吨;<br>硼酸 3 万吨; 碳酸锂 0.64 万吨;<br>硝酸钾 19 万吨; 硫酸钠; 碘                 |
| 察尔汗          | 1958 | 盐田, 冷分解浮选          | 氯化钾 15~20 万吨; 水氯镁石                                                                  |

世界上最早被开发利用的盐湖是美国的西尔斯湖. 该湖是一个碱湖(碳酸盐型盐湖), 位于加利福尼亚州东部干燥的沙漠地区. 西尔斯湖上一个表面干涸的盐湖, 盐类资源蕴藏在三层晶间卤水中. 1917 年即开始从该湖的晶间卤水中生产氯化钾和硼砂. 1958 年在 Trona 建立了第

一座现代化的加工厂.当时生产的钾盐可供应美国钾肥需要量的40%.现在产品有氯化钾、硫酸钾、硼砂、硼酸、碳酸钠、氯化钠、硫酸钠等.西尔斯湖卤水组成很复杂,其加工过程的实质是将卤水蒸发至干,通过分步结晶而将各成分分离.这是在J. E. Teeple博士主持下完成了著名的九组分体系的相平衡研究后,才得以实现的.由于其卤水综合利用程度高,经济效益一直很好.七十年代后受到了世界性能源危机的冲击.凯尔玛基公司于七十年代后期也在西尔斯湖边修建了盐田,面积达4.86平方公里.利用太阳能进行卤水的浓缩,减少生产过程中的能耗.该湖生产的硼砂、硼酸、碳酸钠,在美国有重要地位.此外对锂、钨等的提取也做了许多研究工作.

中东的死海亦位于干燥的沙漠地带.它是世界上湖水量最大的盐湖水体.以色列于1930年即开始死海北端建厂,从死海卤水中生产氯化钾和溴.后来发现死海北端的地形,不适于建造大面积的盐田.于是1934年第二个钾盐厂在死海南端沙多姆兴建.约旦亦于50年开始从死海中生产氯化钾.目前由死海生产出的化工产品数量最大.两国产量的总和已接近500万吨.死海湖滨缺少适合修建盐田的土壤,两国分别在湖上修堤围湖建造盐田,盐田总面积达230平方公里之巨.采用的氯化钾生产工艺有:冷分解—浮选法、热溶结晶法、冷结晶法等.以色列在死海的公司是目前世界上钾盐生产技术水平最高的.

位于美国犹它州的大盐湖是世界第三大盐湖.从1880年起即有工厂利用湖水生产氯化钠.30年代开始生产硫酸钠.60年代建厂生产金属镁和钾盐.现在年开采盐类总量达七十万吨左右,曾进行过提取锂盐的研究,但尚未实现工业化.1984年发生特大洪水,不仅淹没了生产设施,道路也受损坏,被迫停产,到1988年才恢复生产.大盐湖矿物和化学品公司目前硫酸钾的产量已达20万吨/年,计划于1994年将其提高到35~36万吨/年.盐产量提高到140万吨/年.相应的盐田面积再扩大65~69平方公里.这些工作将于1993年完成,到那时大盐湖矿物和化学品公司将成为世界上最大的硫酸钾生产者.大盐湖镁公司是西方世界第三大的镁生产者.利用盐田将湖水浓缩到镁含量达7.5%,以氯化钙除去硫酸根、溶剂萃取除硼.然后将卤水喷雾干燥得粉末状无水氯化镁.电解得高纯金属镁.大盐湖矿物和化学品公司的盐田生产工艺,是利用复杂的水盐体系相平衡关系,分步结晶获得所需的混合盐类,再进一步加工成各种产品.

智利的阿塔卡玛盐湖亦为干盐湖.1982年才开始建厂开发,但进展速度很快,1985年投产,以后又扩大了产量和品种.智利锂公司利用阿塔卡玛盐湖的晶间卤水,进行碳酸锂的生产.1989年产量为9000吨,1990年可达11800吨.美国福特矿物公司已将碳酸锂生产由美国的银峰地下卤水转至阿塔卡玛盐湖.同时还利用盐湖资源和阿塔卡玛荒漠中的生硝生产硝酸钾、碘、硫酸钠、硫酸钾等. Soquimich公司正在扩大生产能力,预计1995年碘产量达到8000吨,将成为世界最大的碘生产者.此外阿塔卡玛矿物公司也将决定建立氯化钾和硫酸钾厂,生产能力分别为55万吨/年和22万吨/年,预计1993~1994年投产.

纵观国外盐湖资源综合利用的历史和现状,近年来有下列几个特点值得注意:(1)充分利用自然能,以提高生产的经济效益,包括太阳能、风能以及冬季的冷能等的利用和储藏;(2)盐田技术的深入研究和应用,从经验操作正在向理论模型指导下计算机控制操作过渡,盐田的作用不仅是蒸发器、浓缩器、结晶器,也是化学反应器,盐类加工的许多单元过程都可以在其中进行;(3)相平衡分离技术的深入研究和广泛应用;(4)分离科学的最新技术很快地被引入到盐湖资源开发中来等.

## 2 我国盐湖及相关资源开发利用现状与国外的差距

目前我国已开发利用的盐湖有30多个,但一般说来生产规模较小,产品种类也较少.最大

的生产厂是青海钾肥厂.该厂利用察尔汉盐湖的晶间卤水为原料,采用大面积深水盐田晒制光卤石矿,作为生产氯化钾的原料.采用中国科学院青海盐湖研究所研究出的冷分解—浮选工艺,生产肥料级氯化钾.一期工程设计生产能力为20万吨/年,业已投产两年并于1992年9月通过了国家验收.大大缓解了我国国民经济各部门对氯化钾的需求.计划中的二期工程拟增加80万吨/年的生产能力.此外,该厂还利用生产光卤石后的老卤,继续日晒生产数万吨水氯镁石.供应国内生产镁水泥制品的厂家用.晶间卤水中含有的其它成分如硼、锂、溴等,目前都没有被利用.察尔汉盐湖周围还有地方和企业办的小工厂,生产少量钾肥.青海柴达木盆地茶卡盐湖和柯柯盐湖都生产湖盐.冷湖地区利用昆特依盐湖和钾湖的盐类资源也生产食盐、芒硝、元明粉和钾肥.目前,青海省各盐湖年产食盐总量达到120万吨/年.新疆自治区盐湖主要生产食盐、芒硝、元明粉,芒硝经再加工生产少量硫化碱.内蒙的盐湖亦主要用来生产食盐、芒硝(或无水硝).此外,山西、陕西、宁夏地区也小规模用盐湖卤水生产食盐.就盐湖固体矿资源的利用情况而言,主要还是开采湖盐.四大湖区都有生产,目前全国湖盐企业有68家.青海省的小柴旦盐湖、西藏自治区的班戈湖、杜加里湖的湖滨硼矿都已经进行了开采,加工生产硼砂.但由于不了解液固相共存矿床的开采技术,加之缺乏科学的管理,保护矿床不够,资源遭到破坏.小柴旦湖滨硼矿目前富矿业已开采殆尽.贫硼矿的加工工艺还存在一定问题,使生产厂家无原料可用,陷入困境.内蒙古自治区的合同察汗淖则利用该湖的天然碱沉积矿加工生产重碱和颗粒碱.

在“七·五”期间,国家曾安排有“七·五”重点科技攻关项目75—37“青海盐湖提钾和综合利用研究”,下设四个课题,包括25个专题.全国有44个单位4000多科研人员参加了这一攻关项目.经过团结奋战协作攻关,较好的完成了攻关项目,于1991年初国家进行了验收.经专家评定,有9项达到国际先进水平,11项国内领先,取得了一批可喜的成果.其中完成了6项中间试验,对小实验成果尽快转化为经济效益,具有极重要的意义.完成的中间试验计有:

- 1)光卤石溶解重结晶制氯化钾和低钠盐中试(37—02—03)
- 2)离子膜电解法制氢氧化钾中试(37—03—01)
- 3)离子膜电解法制碳酸钾(碳酸氢钾)中试(37—03—02)
- 4)硼酸和氯化锂中试(37—03—03)
- 5)硼酐中试(37—03—05—02)
- 6)镁水泥中试(37—04—04)

此外还有多项扩大试验、对工业生产有直接指导作用的工程方面的研究和新工艺的研究等.整个“七五”重点科技攻关项目“青海盐湖提钾和综合利用研究”的完成,使我国盐湖科技的水平有了明显提高.

我国海岸线长,沿海各省都有海盐生产.海盐产量大,已超过2000万吨/年.晒盐后的苦卤量很大,亦可达2000立方米/年,其中含有大量有用成分,例如氯化钾、氯化镁、溴等.解放后,由于国家急需氯化钾和溴,在五十年代发展起了苦卤化工.以氯化钾、溴、卤块(粗制 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )为其三大支柱产品,产值超过食盐本身.由于相应科研工作的配合,工艺逐步完善,于七十年代达到了最兴盛时期.进入八十年代后由于燃料价格上涨,虽然生产过程中煤耗逐年有所下降,但苦卤氯化钾的生产成本仍然太高,如有的厂家氯化钾的生产成本达1570元/吨,而售价只有800元/吨,已无经济效益可谈.同时我国沿海一些地方又发现了中等浓度的地下卤水,可以直接用空气吹出法提溴.目前海盐苦卤工业日趋萎缩.以沿海地下浅层中浓度卤水为原料的制溴工业却迅速发展,生产能力已达2万2千吨.与其相适应的各种溴系列产品,如感光材

料、阻燃剂、灭火剂、医药和染料用中间体等方面的应用都有很大进展,已开发出 30 多个新产品.四川自贡地区的地下卤水开采,在我国已有悠久的历史.解放后井卤综合利用方面也有极大发展,前后开发出的化工产品有食盐、氯化钾、硼砂、硼酸、碳酸锂、氯化钡、铷盐、铯盐、碳酸锂、溴、碘等共十八个产品,二十五个品种.目前由于燃料价格上涨,井卤盐化工生产技术没有新的改进、盐化工产品生产经济情况欠佳,基本已停止生产.如张家坝化工厂氯化钾的生产成本为 12000 元/吨以上,无经济效益.自贡地区氯化钾的历史最高产量为 1020 吨,到 1991 年已降至 2000 吨.从生产单一产品—食盐的经济观点出发,自贡的盐化工已转向开采氯化钠含量高的岩盐卤,而停采钾、硼含量高的黑卤和黄卤.

目前,我国盐湖液、固体资源的开发利用与国外盐湖资源开发利用先进的国家相比,从整体上看,还相当落后.这主要表现在以下几个方面.(1)盐湖化工产品的产量太少,品种有限.美国西尔斯湖有 10 种基本产品供应市场;智利阿塔卡玛盐湖也有 7 种基本产品.至于一些大公司产品的品种更多,以便满足市场不同用户的需求.例如美国大盐湖矿物和化学品公司有 72 个品种的产品可供应市场,能满足各种不同用户的需要.目前我国从盐湖中开发的产品,除食盐产量较大外,肥料级氯化钾年产只有 20 万吨,不足约旦(从死海)生产量的 1/6.经济作物用的无氯钾肥硫酸钾还没有生产.(2)生产工艺落后,自动化程度低,管理水平差距更大,因而经济效益差.钾肥的生产工艺只相当以色列五十年代的水平.(3)综合利用程度低,没有在一次加工过程中将有用成份尽量多的提取出来.青海钾肥厂生产钾肥后母液(老卤)含有的硼、锂等均未加以提取,而是被排放到 50 公里以外的南霍布逊湖中.(4)盐湖化学化工的科学技术水平低.由于多种原因,从研究到投产的周期太长.我国的大柴旦盐湖与智利的阿塔卡玛盐湖组成极其相似,早在五十年代我国科技人员即开始对大柴旦盐湖进行科学考察,于六十年代初提出生产硼酸和碳酸锂的方案,并于六十年代中期进行了现场扩大试验,至今尚未有产品投入市场.智利于 1969 年才首次对阿塔卡玛盐湖进行勘探,于 1975—1979 年进行开发研究.1982 年与美国合资建厂,1985 年投产.其研究建厂周期仅 10 年.总之我国盐湖液固体矿藏的开发利用程度目前还很低,仅生产出某些初级化工产品.

从以色列死海工厂开发利用死海的历史,可以看到他们是如何依靠科学技术而发展起来的.五十年代初到六十年代中期,以色列采用冷分解浮选法生产钾肥.由于该法生产的氯化钾颗粒细、易结块,产品质量不高,市场销售不利.该厂于 1964 年搞了热溶结晶法,提高产品质量,并同时扩大了生产能力,达到 100 万吨/年.还开展综合利用,生产溴产品.到了七十年代中期,由于受世界性能源危机的影响,在 1979 年他们又发展了冷结晶工艺,既降低了能耗,又扩大了产量,达到 200 万吨/年.目前该厂已成为大规模综合型现代化生产企业.占地 150 平方公里,人员 1200 名.产品有氯化钠(44 万吨/年,餐桌用盐、工业用盐、浴用盐)、氯化钾、高纯氧化镁、高纯镁砂(7 万吨/年)、磷酸、磷肥(重钙 18 万吨/年)、磷钾复合肥(33 万吨/年)、氯气(7 万吨/年)、烧碱(9 万吨/年)、硝酸钾等.以色列盐湖化工是当前世界水平最高的.它之所以持续发展不衰,关键在于不断创新、不断引入新工艺、新技术.下面列举的是他们在盐湖化工方面所开创的一些新技术:

- 铝酸盐沉淀法从卤水中直接提锂新工艺(1962)
- 提溴工艺中的多溴化物吸收法(1963)
- 直接在盐湖上围湖造盐田的技术(1965)
- 冷分解—热溶法从光卤石矿生产氯化钾的工艺(1960)
- 在氨溶液中由石膏和氯化钾反应生产硫酸钾的新工艺

- 用有机溶剂萃取法由氯化钾和硝酸生产硝酸钾的工艺
- 冷结晶法从光卤石矿生产氯化钾的新工艺(1979)

### 3 某些系列产品的开发利用情况:

#### 1)钾系列产品

氮、磷、钾是植物生长三大营养元素。盐湖资源中的钾盐是重要的化肥之一,在农业和工业上具有广泛的用途。我国盐湖化工产品中按其重要意义,首推氯化钾。据我国农业部门预测,到2000年,我国对化肥的需要量(折纯)为3050~3265万吨。 $N:P_2O_5:K_2O=1:0.5:0.25$ 。但我国1990年实际产量只达到1900万吨( $N+P_2O_5+K_2O$ ),缺口很大。世界近几十年来由于农业的高速发展,钾肥产量不断提高。1990年世界钾盐总产量达到4900万吨(以KCl计,若以 $K_2O$ 计为2740万吨)。其中96%为氯化钾,4%为硫酸钾。目前世界上有美国、独联体、加拿大、德国、法国、西班牙、以色列、约旦、智利、中国等13个国家生产钾肥,约50多座大矿山。据称生产能力大于市场需求。我国1988年钾盐总产量仅4万吨(以 $K_2O$ 计,下同),占世界总产量的0.13%。1989年我国生产钾肥5.67万吨,氯化钾6.42万吨,硫酸钾118吨。远远不能满足农业生产和工业的需要,只得依靠进口来弥补一部分。对于许多经济作物甚为重要的无氯钾肥产量太少。1987年我国在钾肥用量中,KCl占75%, $K_2SO_4$ 占1%,复合肥占24%。目前国内在建中的硫酸钾厂多家,例如云南氮肥厂(1.2万吨产品)、云南磷肥厂(1.2万吨产品)、山西运城盐化厂(5万吨产品)、陕西红星化工厂(4万吨产品)、青海格尔木硫酸钾厂(1万吨产品)、格尔木农场(1万吨产品)。1987—1992年我国氯化钾和硫酸钾进口情况如下:

表3 近年来我国氯化钾和硫酸钾进口情况

|              | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992  |
|--------------|------|------|------|------|------|-------|
| KCl          | 167  | 199  | 112  | 207  | 243  | 244.4 |
| $K_2SO_4$ 万吨 | 10   | 20   | 31   | 67   | 66   | 52.2  |

进口氯化钾到岸价格(1992年)为:114.5美元/吨

进口硫酸钾到岸价格(1992年)为:235.9美元/吨

#### 2)镁系列产品

镁是盐湖资源中储量大的一种,也是地球上丰度高的元素之一,在地球中占第八位。但在地壳上有开采价值的含镁的矿石储量并不多,绝大部分可溶性镁盐赋存于海水中。全世界菱镁矿( $MgCO_3$ )的总储量约120亿吨矿物量、溢晶石( $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ )40亿吨矿物量。而单单死海中含有的镁即达220亿吨(以 $MgO$ 计)。但盐湖资源中镁的利用程度还远远不够。例如,镁化合物中应用量最大的氧化镁,其中3/4来自菱镁矿,余下的1/4中大部分是来自海水。对于生产钾肥来说,不论盐田采收光卤石后的老卤还是光卤石的分解母液中,都含有大量氯化镁(一般可达400克/升)。如不恰当的解决其利用或处理问题,将影响钾肥生产的正常进行,而产生“镁害”。1973年以色列死海方镁石公司采用奥地利的Andritz公司Ruthner分公司的喷雾设备热解氯化镁溶液,生产高纯镁砂和盐酸。镁砂纯度可达99.2%,体积密度达3.45克/立方厘米。其它一些国家也相继采用了这种技术。镁的各种制品的消耗中,最大量的是耐火材料级氧化镁。美国在八十年代初消耗量即达100万吨/年,日本也消耗60万吨/年。据1986年统计,美国市场上有53种镁盐产品。镁的化学品主要有,各种级别的氧化镁、氢氧化镁、氯化

镁、硫酸镁、碳酸镁、硝酸镁、硅酸镁、金属镁等。

我国辽宁省蕴藏有高品质的菱镁矿资源,生产的氧化镁制品,除国内需要外,尚有一定数量的出口。据1985年统计,我国镁盐生产厂家有40多家,品种16个,总产量达13万吨。但在国内,镁制品仍然有很大的潜在市场。冶金工业所用的高纯镁砂,仍旧依赖进口。农业上,镁肥对作物有明显的增产作用。日本每年农业上施镁肥20万吨,其中硫酸镁近5万吨,主要用于叶面喷洒。此外,经过表面处理的氢氧化镁,作为阻燃剂;氯化镁作为化雪剂;以及医药用、水处理用、食品添加剂、烟尘脱硫等,镁化合物的应用前景十分广阔。我国青海省察尔汉盐湖蕴藏有27亿吨氯化镁。为充分利用这宝贵的资源,虽然在“七·五”重点科技攻关项目中,曾对镁水泥和水氯镁石综合利用开展了大量研究工作,今后还应该组织力量,为开发和推广镁制品继续努力。

#### 4 与盐湖有关的基础研究的现状、发展方向

解放前我国盐湖资源的研究工作是一片空白。解放后根据我国盐湖资源多、大、富、全的特色,在五十年代中期开始了我国的盐湖科学研究工作。1955年柳大纲教授在中国科学院北京化学研究所最先建立了盐湖化学研究室。此后,中国科学院和高等院校及有关部门的研究所陆续开展了盐湖研究工作,1958至1960年,中苏两国科学院进行了柴达木盆地的联合考察和合作研究。根据国家计委的安排,1965年由中国科学院、化工部、地质部等从事盐湖研究的所属单位合并组建了青海盐湖研究所,隶属中国科学院领导。1960年在北戴河召开了我国第一次盐湖盐矿学术会议。会上第一次提出了盐湖化学要作为二级学科加以发展,并确定了研究的具体任务。但多少年来对于盐湖化学的方向任务尚缺乏统一的认识。中国科学院青海盐湖研究所的研究方向也几经变更。无疑这一切对于盐湖事业的发展都是不利的。因此从科学事业的发展 and 我国盐湖资源开发的要求来看,我们都必须明确对这些问题的认识。

地球上与盐湖最类似的对象是海洋。海洋中蕴藏有取之不尽的盐类资源并为人类提供无限的食物和运输的便利。海洋覆盖整个地球表面的72%。其地位当然比盐湖重要得多。因此全世界每一个临海的国家都投入人力、物力、财力研究和开发海洋,海洋学已经成为一门综合性科学。与海洋相比较,对盐湖的研究尚未形成独立的学科。海洋学大抵可分为:海洋化学、海洋物理学、海洋生物学、海洋地质学以及近年来正在发展中的海洋工程学等。但对于盐湖而言,实际上可以开展研究工作的只有盐湖化学化工和盐湖地质学两大方面。盐湖地质学也并不涉及广泛的各地质学分支,似乎以盐湖地球化学来称呼更为合适。

盐湖化学是以研究盐湖中发生的化学过程为任务的一门学科。根据研究对象、方法、手段不同,可再细分为盐湖无机化学、盐湖物理化学、盐湖分析化学、盐湖化学工程学。具体地说它是一门涉及无机元素化学、络合物化学、同位素化学、相平衡和化学热力学、非平衡态热力学、浓电解质溶液理论、现代分析化学、计算化学、分离科学、化学工程等方面的综合科学。对此可以大致概括成几个主要方向:

盐湖无机化学:一般也经常称为成盐元素化学,主要是从现代无机化学的角度深入地研究成盐元素的化学问题。采用谱学和其它现代物理的和化学的手段,特别注意结构—组成—性质的关系。研究对象则应着重我国盐湖中的特色元素—硼、锂、锶、钾、镁等。

盐湖物理化学:盐湖中发生的一切天然过程中,最主要的是卤水蒸发、盐类的结晶沉积、溶解转化、盐水补给混合等。这一切都是多组分水盐体系的多相平衡(包括介稳平衡)问题。同时这种相平衡研究在盐湖资源的分离提取过程中也占极其重要地位。因此多组分体系的相平衡构成了盐湖物理化学的主要内容。而作为其理论基础的电解质浓溶液理论近年有了长足进展。

应用它于包括盐水体系多相平衡等的研究也方兴未艾. 这也是盐湖物理化学研究的重要内容.

盐湖分析化学:利用现代分析的各种手段研究盐湖卤水和盐类沉积等液固相样品化学成分的分析测定方法以及相关生产中的在线分析等,为盐湖无机化学、盐湖物理化学、盐湖化学工程及盐湖地球化学提供最基本的数据.

盐湖化学工程学:研究将盐湖资源作为化学工业的原料进行工业加工的有关工艺学和工程学的问题,特别是从液体资源中经济而又有效(甚至特效)地提取化学成分的工艺学,即分离科学在盐卤资源加工中的应用和发展.

盐湖地球化学:利用现代的物理和化学的手段进行有关盐湖的分布、物质成分、类型、特征的科学考察,积累最基本的自然资料,研究不同地区不同类型盐湖的形成和演化及成矿规律.与盐湖化学的其它分支一起,为盐湖资源的开发利用提供基本依据.

## 5 与盐湖及相关资源有关的研究单位的情况介绍

世界上有盐类资源的国家大都有专门从事有关研究的机构. 中国科学院青海盐湖研究所是目前世界上专门对盐湖进行综合研究的研究所. 世界上类似的研究机构著名的有如下几个:德国的汉诺威钾盐研究所(Kaliforschungs-Institute in Hannover),专门从事有关德国著名的钾盐矿床的研究工作. 出版有“Kali und Steinsalz”,在世界发行. 他们的主要研究领域有:溶解平衡及其应用;结晶动力学;机械选矿;矿物学、岩石学和地质学;分析化学、生产控制;造粒和精制;应用数学;文献和专利整理研究. 印度有盐和海洋化学品中央研究所(Central Salt and Marine Chemicals Research Institute),出版“Salt Reserch & Industry”期刊. 前苏联在列宁格勒有全苏盐业科学研究设计院. 不定期出版研究论文集,著名的无机水盐体系溶解度手册,即为该所出版. 前苏联科学院的库尔纳科夫无机和普通化学研究所曾投入大量人力物力进行有关盐湖资源开发利用的基础研究. 美国、以色列、日本、智利等国家的一些公司和大学也都有人从事盐湖研究工作,世界上直接与盐湖有关的国际学术会议是国际盐业学术讨论会. 第一次于1962年在美国克利夫兰召开. 以后约每4年举行一次. 第七次会议于1992年在日本京都召开. 有25个国家的代表参加了会议,共提交论文200多篇. 我国有10多人参加,提交10多份报告. 每次会议后都出版国际盐业学术会议文集(Symposium on Salt).

# Development Countermeasure and Present Situation of Salt Lake Chemistry and Chemical Engineering ——Appended Document

Group Monographic Study

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810001)