

# 盐湖化学的前沿

高世扬

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘 要** 盐湖化学(是盐湖资源化学的简称)是研究天然盐成盐元素的化学,包括成盐地球化学,盐水溶液化学,成盐元素化合物的固体化学,盐湖资源开发利用过程中盐类的分离和提取,盐产品的专用化和高值化化学. 本文从成盐元素与生命科学,与能源和材料科学,盐溶液化学和盐湖资源化学等方面对盐湖化学的前沿进行了探讨.

**关键词** 盐湖资源化学 盐溶液化学 综述

## 前 言

每人每天要食用约 10g 的盐,天然盐在我国古代科技史上有过光辉的篇章,食盐的生产和利用,黑色火药配方中使用硝酸钾和元素硫,硼砂的药用功能及其在贵金属加工中的用途等早就闻名中外. 青藏高原盐湖中的硼砂早在 2 千年前就沿古丝绸之路运往古埃及、希腊和罗马帝国. 繁体“鹽”字显然来源于甲骨文中的“𩇛”字. 它是对殷周以前解池引卤晒盐的象形描述. 这就说明我国古人类活动早就与盐湖密切相关.

地球上几乎在不同的大陆上,不同地质时期都发现有天然盐沉积. 目前地表正在形成盐类沉积的地方叫盐湖. 盐湖化学是研究天然盐成盐元素的化学,包括地球化学、盐溶液化学和固体化学,盐资源开发利用过程中盐类的分离提取、产品专用化和高值化中的各种化学问题.

## 成盐元素与生命科学

成盐元素是容易从岩石圈进入水圈的元素. 海洋水中含量较高的前 18 个元素中除硅之外都是成盐元素. 它包括周期表中第一主族中的氢、锂、钠、钾、铷和铯;第二主族中的镁、钙、锶和钡;第六主族中的氧和硫;第七主族中的氯、溴和碘,以及第二周期中的硼、碳和氮. 我们把这 18 个元素叫做门氏周期表中“门”字形主族成盐元素.

地球上的江河湖海是地表水力循环中的脉络,而生命起源于海洋或盐湖,尚有待继续研究. 水是地球上充满生命的关键,有水就有生命,但纯水在地球上自然界中是不存在的. 天然水中溶解有各种成盐元素化合物,在某些蒸发量大于降水量的干旱或半干旱封闭湖盆内容易形成盐湖. 生物学家早就在天然盐湖中发现多种嗜盐菌和盐藻. 十年前国外已成功地在太阳池盐卤中利用太阳能养殖盐藻和盐菌,盐卤生物技术工程已发展并正在成为一门新兴产业.

人是一台复杂的生物机器,我们吃的食物就是机器需要的燃料. 矿物质,比如成盐元素钠

和碳等,就象蛋白质、脂肪和糖一样是我们一日三餐的重要组成部分.这些“无机”矿物质中的成盐元素对于人体的许多功能起着决定性的作用.化学家们已经在分子水平上弄清成盐元素碳在使肌肉收缩时,钙离子与调碳蛋白之间相互作用的机理.

骨骼、牙齿,动物的甲壳和毛发,生物体内的结构支撑组织和保护组织是怎样由无机物材料所构成,一直是化学家们探索的一个重要研究领域.弄清这些无机物与有机物之间的复合机制,对于如何将水泥、镁水泥与塑料制成新型复合材料具有重要意义.

成盐元素是生物体内的结构和营养组分,也是人体的某些病理因素.缺钙是幼儿软骨症的病因,缺碘能引起甲状腺肿大,锂盐已成为精神病的有效药物.人们正在对成盐元素化合物的营养、保健和医疗生理化学作用进行研究,从而开发出多种保健、医疗用盐和保健矿物饮料,为改善人民健康和延年益寿作出贡献.

我国化学肥料中氮、磷和钾的比例严重失调,其中钾肥更为短缺,利用我国盐湖卤水生产钾肥,虽已建厂,但其产量远未能满足实际上的需求.在施用钾肥过程中要求找到更多的象磷酸二氢钾这样的化合物,它不仅对农作物具有钾和磷的肥效,而且具有类似于生物生长激素的作用.

硼、镁和钙等是多种作物生长需要的微量元素化肥,其中硼将影响与作物产量和质量有关的15种植物功能.缺硼会引起紫花苜蓿黄顶,玫瑰花结作用,谷物空穗和空秆,苹果硬皮,芹菜裂杆,阻碍作物生长,减少子粒等后果.只需要给缺硼土壤供给少量硼酸盐就能促进许多大田作物,果树和蔬菜健康生长,从而导致丰收.结合我国情况,应考虑从盐湖中和工业三废中如何简单经济地制得具有不同结构,不同溶解度的硼酸镁盐并开展有关肥效研究,进而开展有针对性的常量元素化肥和微量元素化肥的最佳复合生产和肥效研究.

## 成盐元素与能源和材料

### 1 成盐元素及其化合物与能源

磁流体发电需要稀碱金属铷和铯的化合物.关于太阳能发电许多人都把注意力集中到硅片对太阳能光电转换效率的提高.却很少有人知道卅年前在死海进行的盐卤热化学实验,今天已在美国加州最干旱的荒漠中建成太阳池,利用盐卤储能,提供低热能源进行发电.一个低热发电的产业正在兴起.

重原子裂变的核能工业中由于环境问题,在西方国家的发展可能已达到极限,正在推进核聚变能的研究.某些锂盐陶瓷材料的出现及其在核辐射实验方面取得的进展,使未来核聚变反应有可能无需进行锂同位素分离.可以设想,未来核聚变反应中的专用锂化合物有可能直接从盐卤中制得.

成盐元素在能源科学中最有发展前景的是用于储存热和电化学能源.建筑物中的太阳能储存系统就是利用水合无机盐的相变热效应,在核能工业中可用金属钠或融盐作为传输热载体.为寻找最佳的实用热载体和储能材料,人们正在进行各种盐类化合物(无水的、含结晶水的、单一的或者多组份复盐体系)和成盐金属元素的热行为和相变热化学基础研究.

人们可以认为心脏起搏器是现代电化学能源在医学方面建树的奇绩.起搏器靠使用寿命很长的、要求严格的锂—碘电池安全地供给电能.科学家们正在为解决人工肺、人工心脏供给电源的电池进行研究,寻找制备电池用的新的电解质溶液和材料.它们最有可能仍然是锂的化合物.

家用锂电池已开始普及,机动车用钠硫电池正进入实用试验阶段.人们正在寻找并研制各种电池(含电网储能)用材料.在未来的储能供能设备中成盐元素及其化合物的作用仍将无容置疑.

## 2 成盐元素及其化合物与材料

铁中含碳量不同具有不同的性质,在钢中熔入硼可以炼制成硼钢.多年来钢铁一直是主要的工程结构材料.由于飞机每减轻1公斤重量,起飞力可节省10公斤.卅年来,世界各国铝镁生产量直线上升.目前,人们正在研究具有耐用性,加工制作更容易,质地更轻的铝镁锂系列合金.无论是飞机、汽车,还是门窗和家具都正在变得越来越轻.

我国年产120多万吨铝,金属镁仅数千吨.青海察尔汗盐湖蕴藏几十亿吨氯化镁,是世界罕见的天然水氯镁石产地.用它经电解制取金属镁,需要研究解决从净化到脱水的一系列工艺技术问题.

我国森林资源十分有限,利用水氯镁石脱水热解生产氧化镁,再与水氯镁石反应生产镁水泥,进行各种各样的代木制品的应用研究需要继续坚持,并从热力学,动力学和结构与性能等方面开展研究工作.

煤是我国重要的能源,地下采煤过程中瓦斯报警、消除、险情处理和急救用氧源等都需要成盐元素的某些专用化学品.

功能材料的出现,使成盐元素(尤其是硼和锂)及其化合物的作用日益引人注目.元素硅中掺入硼可形成半导体材料.像方硼石这样长期不为人们注意的天然硼酸盐,近年来却被视为有希望的铁电体材料并正兴起对方硼石系列化合物的研究.铁电晶体硬硼钙石已被用作电容材料;五硼酸钾晶体用作激光材料;六硼酸锌用作阻燃材料;四硼酸镁是热敏材料;偏硼酸钡和 $\alpha$ -碘酸锂良好的非线性光学材料.碱金属和部份碱土金属的某些氯化物、氟化物和溴化物是固体离子导体.铈酸锂和钽酸锂是众所周知的压电、铁电和电光晶体.它们用来制作微声器件,高频高温换能器,红外探测器,激光调制器和倍频器,光参量振荡器,无线电高频带通滤波器,延迟线和光波等器件.在玻璃和陶瓷等材料方面正在由于添加硼和锂盐就能生产出具有新颖特征,不同功能和不同用途的新产品,其中变色太阳镜和日用炊具玻璃(含硼和锂的硅酸盐,能在赤热下投入冰水中而不破裂)都是突出的例子.

可以预料,今后随着人们对成盐元素及其化合物组成、性质与结构之间关系的认识日益深入,还会找到并合成越来越多的具有特定性质和功能的新化合物.这就要求我们对硼和锂的元素化学研究在原有研究方法和原有研究领域内开展更深入的无机合成和制备化学研究.

## 盐溶液化学

成盐元素化合物的水溶液是电解质溶液.盐溶液化学主要研究盐进入溶剂或从溶液中结晶析出的过程,溶液组成、性质与结构的关系,溶液热化学、热力学和相平衡热力学等问题.在盐溶液中进行的许多化学和物理过程受到溶剂和溶解度的影响,盐化工过程中的蒸馏、萃取、结晶和电解等都与溶液化学密切相关.

### 1 相平衡

在J. Van'thoff完成海水型五元体系25℃平衡溶解度相图之后,H. C. Курнаков发表了“太阳相图”(也称介稳相图).至今,这两种实验相图之间的关系仍不清楚.盐水体体系相化学是成盐地球化学解释天然盐形成过程的基础,是盐资源开发利用和盐类相分离技术及盐类加工工艺

过程的依据. 针对不同类型盐湖和盐类沉积, 已完成大量的平衡溶解度相图测定. 结合我国盐湖特点, 开展含锂镁氯化物、硫酸盐和硼酸盐水/非水体系热力学平衡和非热力学平衡(过饱和盐溶液结晶过程)相关系化学研究, 有助于了解盐溶液过饱和度对晶核形成与晶体生长过程的影响. 进行含氯化氢盐水体系相平衡测定, 为我国盐湖资源开发过程中盐类相分离工艺设计提供依据.

## 2 电解质溶液理论

十年前, Pitzer 提出一个电解质溶液的半经验统计力学理论, 他所建立的“普遍方程”可应用于无机盐中的对称电解质和非对称电解质溶液, 也可用于混合电解质溶液的热力学性质计算. 它架起了沟通电解质理论与盐水体系液固相平衡之间的桥梁, 把这两者统一起来并正在开拓相平衡热力学这一研究领域. 现在人们正在把多年积累的大量相平衡实验数据统一到半经验统计力学“普遍公式”中的相互作用参数上来, 正在开拓盐水体系热力学平衡计算相图这一新的研究前沿.

## 3 盐溶液结构化学

许多盐类固体化合物的结构都已进行测定、归纳和总结. 然而, 关于盐水溶液中溶质粒子存在形态的研究, 只取得某些局部进展. Brecy 通过对氯化氢—氯化镁水盐多组份体系密度、粘度和液固相平衡研究, 提出在氯化镁浓盐水溶液中存在  $Mg(6H_2O)Cl_2$  粒子的解释. Ingri 等人用电位法对硼酸和硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子存在形式进行研究认为, 硼酸或硼酸盐在水溶液中是以多粒子形式共存的.

无论是盐水稀溶液中的离子, 还是浓盐溶液中的缔合分子都会发生水合作用. 多年来人们采用不同方法对盐水溶液中离子水合数测定结果, 彼此不相符合. 关于氢离子的水合数就有  $H_3O^+$ 、 $H_5O_2^+$ 、 $H_7O_3^+$  和  $H_9O_4^+$  各种不同形态的表述. Bockris 对盐溶液中离子水合问题提出的多层结构学说, 至今仍停留在定性阶段. 盐水溶液中粒子存在水合问题仍然需要从不同的角度, 运用不同方法进行更加广泛和深入的研究.

采用核磁共振、X 射线液体衍射、IR 光谱和拉曼光谱等方法对盐溶液中离子水合和粒子存在形态的研究, 文献中虽然时有报道, 仍有必要进行研究, 为认识盐溶液结构积累基本数据.

## 4 盐溶液中的反应机理

长期以来盐溶液化学局限于采用经典的热力学方法进行研究, 对盐溶液中的反应机制很少涉及. 人们早就注意到光卤石是一种固液不一致的复盐, 对该复盐的结晶动力学和溶解动力学的研究却不够深入. 盐从过饱和溶液中结晶析出, 或者在水中的溶解都是比较复杂的过程. 某些多组份复盐在溶于水时存在组份不同步溶解过程, 甚至还会发生相转化反应. 近年来, 开始在研究结晶或溶解转化过程中运用动力学多参数跟踪读取数据, 进行微机处理并计算动力学参数的方法, 对卤水过饱和溶液结晶反应机制, 盐在水中的溶解反应, 甚至转化反应机制进行研究, 为盐溶液化学研究增添新的内容.

# 盐湖资源化学

我国从东北、沿长城内外、到青藏高原, 天然盐湖星罗棋布, 其特点是多、大、全. 尤其是高原盐湖富含钾、镁、硼和锂, 具有科学研究意义和工业开发价值. 盐湖矿产不同于金属矿, 它随着环境、气象和水文条件变化而变化, 具有独特的形成演化规律. 1963 年达布逊湖东北湾新沉积大量光卤石, 产业部门决定在这里建厂, 开采光卤石生产钾肥. 两年后, 一场大水使光卤石突

然消失,只好改用晶间卤水日晒光卤石.可见,要开发盐湖资源,就必须认识它,掌握它的变化规律,才能利用它.

## 1 认识盐湖资源

研究盐湖分类、物质来源和运移,形成条件,矿物种类和成盐机制等是成盐地球化学的任务.盐物理化学是成盐地球化学的重要基础,德国成盐学派的奠基人是化学家 J. Van'thoff,苏联学派的鼻祖是物化分析创始人 H. C. КУРНАКОВ 院士.世界各国都对自己的盐资源进行研究,提出过各种学说,如钾盐成盐中的堰堤式,高山深盆式,高寒泪滴式和掺杂成盐等.我国内蒙碱湖开发历史悠久,至今生产规模甚小,应当开展碱湖资源化学基础研究.针对青藏高原盐湖的特点,研究盐湖中钾、镁、硼和锂盐的物质来源,卤水变化的化学模式,卤水化学变态的条件和机制,在进行察尔汗晶间卤水水化学和水动态研究基础上,探讨钾盐生产的极限规模等都是十分重要的前沿课题.

在继续进行盐卤硼酸盐化学研究的同时,与地球化学家合作研究高原盐湖硼酸盐的成盐规律,逐步完善物理化学成盐研究,建立新的研究前沿.

## 2 开发盐湖资源

由于太阳池卤水日晒相分离技术与计算机程序控制相结合,已使日晒盐技术达到推陈出新的地步.过去西尔兹湖水用三效蒸发进行浓缩结晶分离盐类,被认为是相分离技术的范例.今天取而代之的是太阳池日晒相分离现代技术,使该湖年产总盐 200 万吨以上.中东死海开发公司用同样技术年产钾肥 250 万吨.智利阿塔卡玛盐湖预计明年开始运用太阳池处理卤水,生产上万吨锂盐和硼酸,其特点是规模巨大,工艺简单,操作计算机程序化,综合利用程度高,经济效益明显.

我国盐湖地处内陆边远地区,部分位于海拔 3 千米以上高寒地带.那里蒸发量大,降水量小,有利于盐卤蒸发成盐.察尔汗盐湖可以日晒析出光卤石和水氯镁石.当地冬天最低气温达  $-30^{\circ}\text{C}$ ,提供了理想的天然冷冻条件.在盐湖资源开发过程中应重视成盐地球化学观点,运用水盐物理化学研究成果,结合太阳池技术,最大限度利用自然能处理盐卤,用计算机程序控制一般盐类的分离工艺,并使硼和锂等盐类在浓缩卤水中富集.寻找简单可行的方法提取硼酸或分离硼酸盐,并在越冬冷冻析出硫酸盐后,次年继续日晒蒸发浓缩使锂盐在浓缩卤水中进一步高度富集,为进行锂镁分离并提取锂盐创造良好的条件.为此,应当在重视浓盐溶液介稳相化学和低温相化学研究基础上,开展从不同类型盐湖中分离提取各种盐类的新工艺、新技术和新产品的研究,建立起结合我国情况的简单易行、经济合理的盐湖资源综合开发利用模式.

# Frontier of Salt Lake Chemistry

Gao Shiyang

*(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)*

## ABSTRACT

From the viewpoint of inorganic chemistry, the chemistry of salt lake, including geochemistry of salt-formation, salt solution chemistry, separation and extraction technology of salt etc., can be defined as the chemistry of the salt-formation elements which consists of eighteen elements, H, Li, Na, K, Rb and Cs in the first main group, Mg, Ca, Sr and Ba in the second, B in the third, C in the fourth, N in the fifth, S and O in the sixth, Cl, Br and I in the seventh.

In this paper, some important subjects and developing aspects, such as the salt-formation elements and life science, the salt-formation elements and their compounds, the salt solution chemistry, and the resource chemistry of salt lake etc., have been discussed in detail.

**Keywords** Review, Salt solution chemistry