

盐湖及相关资源开发利用进展(续一)

宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 对近年来国内外盐湖资源开发利用的进展情况加以介绍,也涉及到国外钾、锂、镁、硼、碘等相关产品的生产、消费、价格等情况。还对资源开发的可持续发展以及我国盐湖及相关资源开发的某些问题加以讨论。

关键词: 盐湖资源; 综合利用; 钾盐; 锂盐

中图分类号: TD871. 1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)02-0033-26

2 相关产品的开发现状

盐湖资源的主要化学成份是碱金属、碱土金属的氯(卤)化物、硫酸盐、碳酸盐、硼酸盐等,即所谓“成盐元素”的化合物。因此,盐湖资源开发利用的初级产物,主要就是上述化合物(不同规格)的产品。目前世界上由盐湖资源开发出的初级产品有二十多种。

盐湖由于所属化学类型不同、卤水成分不同,初级产品种类亦有差别。例如,碳酸钠一般只能从碳酸盐(碱湖)型卤水中获得。除富含硼的碱湖卤水外,硼砂一般不能从其它类型盐湖卤水中析出。但对盐湖初级产品而言,例如钾盐、镁盐、硼酸盐、锂盐等,除可以从盐湖卤水中获得外,它们还可以——甚至更大量的由其它资源中生产。这里主要是指天然存在的这些盐类的固体矿床。本文将它们称为“相关资源”。对这些产品的生产情况,在此也予以简单介绍。以便更全面地了解这些产品在世界上的生产、供应、消费等情况,从而在世界市场大气候下找准位置,寻求我国盐湖资源开发之路。但本文不过多涉及这些产品生产工艺的基本情况,因有许多专著^[19-24]可供参阅。

2.1 钾盐

钾位于元素周期表第一族主族,在地壳中的丰度是 2.59%,列所有元素的第七位。

虽然钾在地壳中丰度不低,但真正以可溶性钾盐形式存在的并不多。而非水溶性钾矿物如钾长石(KAlSi_3O_8)、云母 $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ 、明矾石等虽然储量极大,工业上却没有经济的方法将其加工成钾盐初级产品。在土壤中也不能给农作物提供养份,因为农作物从土壤中

收稿日期: 2000-02-22

基金项目: 本工作部分得到青海省科委资助(97-K-603)

作者简介: 宋彭生(1937-),男,青海省人大常委会副主任,中科院青海盐湖研究所研究员。主要从事盐湖卤水物理化学、盐湖资源开发工艺基础、软科学等研究。

可以吸收的钾营养素是离子形态的钾 K^+ 。而含钾量高且在工业上易于加工的可溶性钾盐, 在世界上储量并不算多。并且这些并不丰富的可溶性钾盐在地壳中分布极不均匀。最重要的可溶性钾盐矿物列在表 7 中。矿物的密度、硬度等物理性质在矿物加工的某些物理过程中很有意义, 在表中也一并给出。另一类钾资源是有工业开采价值的液体矿床——富钾盐湖卤水、地下卤水等。海洋水虽然含有一定浓度的钾, 其储量亦可谓取之不尽, 但目前还没有从海水中经济可行的工业化提钾方法, 所以也只能当作潜在资源考虑。目前, 世界上只有 22 个国家发现有可溶性钾盐矿, 其储量见表 8。而在全世界也只在 14 个国家开采钾盐矿, 近年来这些国家的钾盐生产量如表 9 所列。国外主要钾盐生产企业的情况, 包括企业或矿山(工厂)的名称、生产能力、所在地、母公司隶属关系、销售或出口系统等列在表 10 中。为便于读者查阅文献时参考, 公司, 企业, 矿山(工厂)的名称和所在地等一律保持原文未译。

表 7 主要的钾盐矿物及其某些物理性质

Table 7 Principal potash minerals and their properties

矿物名称	化学式	晶系	$w(K_2O)/\%$	密度 ρ (kg/L)	硬度	英文名称	CA 的登录号
钾岩盐	KCl	立方	63.2	1.99	2	Sylvite	[14336—88—0]
光卤石	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	斜方	17.0	1.60	2.7	Carnallite	[1318—27—0]
无水钾镁矾	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	立方	22.7	2.83	4.2	Langbeinite	[14977—37—0]
软钾镁矾	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	单斜	23.4	2.03	2.6	Schoenite	[15491—86—0]
钾镁矾	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	单斜	25.7	2.20	2.7	Leonite	[15650—69—0]
钾芒硝	$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$	三斜	42.5	2.70	2.7	Glaserite	[16349—83—0]
钾石膏	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$	单斜	28.7	2.58	2.5	Syngenite	[13780—13—7]
钾盐镁矾	$4(KCl \cdot MgSO_4) \cdot 11H_2O$	单斜	19.3	2.13	3	Kainite	[1318—72—5]
钾硝石	KNO_3	斜方	46.6	2.11	2	Niter	[12180—10—0]
碳钾钠矾	$9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$	六方	3.01	2.57	2—3.5	Hanksite	[15278—29—0]
杂卤石	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	三斜	15.6	2.78	3—3.6	Polyhalite	[2]

表 8 世界钾盐储量(K_2O)表($\times 10^8 t$)^[23]Table 8 World reserves of potash($\times 10^8 t K_2O$)

国 家	储 量	国 家	储 量	国 家	储 量
加拿大	454	美 国	5	埃塞俄比亚	0.50
前苏联	454	英 国	3	澳大利亚	0.44
泰 国	100	法 国	2.72	摩洛哥	0.30
德 国	99.32	西班牙	2.7	突尼斯	0.25
刚 果	50	意大利	2.0	墨西哥	0.12
以色列、约旦	20	智 利	0.70	秘 鲁	0.12
巴 西	12	老 挝	0.50	利比亚	0.02

表 9 世界主要钾盐生产国钾盐(KCl)产量($\times 10^3$ t)^[26]
 Table 9 World potash production of main countries(KCl, $\times 10^3$ t)

国 家	1992	1993	1994	1995	1996	1997 *
加 拿 大	11923	11211	13181	14522	13398	15250
美 国	2804	2476	2296	2427	2280	2300
北美合计	14727	13687	15477	16949	15678	17550
德 国	5676	4692	5389	5379	5248	5250
法 国	1871	1459.6	1426.8	1310.36	1312	1200
西 班 牙	974.16	1084.04	1121.76	1066	984	980
英 国	867.56	910.2	951.2	954.48	951.2	980
意 大 利	141.04	32.8				
西欧合计	9530	8179	8889	8710	8495	
以 色 列	2125	2147	2065	2165	2165	2460
约 旦	1302	1348	1525.2	1755	1968	1394
中东合计	3427	3495	3590	3920	4133	
中 国	55	55	50	50	50	190
亚洲合计	55	55	50	50	50	
白俄罗斯	5430	3193	4954	5266	5248	
俄 罗 斯	5691	4310	4097	4592	4592	
乌 克 兰	160.72	144.32	275.52	180.4	154	
独联体合计	11252	7643	9327	10038	10004	11000
巴 西	139	284	397	607	615	460
智 利	90	90	82	82	82	394
南美合计	230	374	479	689	697	
世界总和	39196	33456	37884	40508	39196	41900

* 另一来源数据^[27]的换算值

表 10 国外主要钾盐生产企业情况一览表

Table 10 World main potash producers

公司/国家	公司所属关系	主要钾盐生产企业, 矿山/工厂, 所在地/生产能力
加拿大 Potash Corp. of Saskatchewan		总生产能力 $1230 \times 10^4 \text{ t KCl/a}$, 1997 年生产 $650 \times 10^4 \text{ t KCl}$. Rocanville, Sask. $230 \times 10^4 \text{ t/a}$; Lanigan, Sask. $380 \times 10^4 \text{ t/a}$; Allan, Sask. $190 \times 10^4 \text{ t/a}$; Cory, Sask. $140 \times 10^4 \text{ t/a}$; Patience Lake, Sask. $100 \times 10^4 \text{ t/a}$; Sussex, New Brunswick, $77 \times 10^4 \text{ t/a}$; Moab, 80000 t/a .
IMC Kalium	IMC Global	总生产能力 $890 \times 10^4 \text{ t/a}$, Carlsbad, New Mexico, $140 \times 10^4 \text{ t/a}$, 红色 KCl; Hensey Michigan, $14.5 \times 10^4 \text{ t/a}$, 白色 KCl; Belle Plaine, Sask. 精制 KCl $220 \times 10^4 \text{ t/a}$; Colonsay Sask. $140 \times 10^4 \text{ t/a}$, 红色 KCl; Esterhazy, $380 \times 10^4 \text{ t/a}$.
Agrium Inc.		在 Vascoy, Sask. 有一个矿山, 1997 年生产 $150 \times 10^4 \text{ t KCl}$, 1996 年生产 $56 \times 10^4 \text{ t}$.
美国 Mississippi potash Inc.	Mississippi Chemical Corp.	在 Carlsbad 和 New Mexico 有两个矿山和生产设施, 总生产能力 $88 \times 10^4 \text{ t/a}$.
Great Salt Lake Minerals	IMC Global	在 Utah 州 Ogden 生产硫酸钾约 $36.2 \times 10^4 \text{ t/a}$.
巴西 Companhia Vale do Rio Doce		在 Sergipe 州的 Rosario do Catete Taquari-Vassouras, 生产 KCl $55 \times 10^4 \text{ t/a}$.
智利 SQM Salar	Sociedad Quimica y Minera de Chile SA(SQM)	在 Salar de Atacama 上, 1998 年计划 KCl 总产量 $50 \times 10^4 \text{ t}$, 实际将扩大到 $60 \times 10^4 \text{ t}$.
德国 Kali und Salz GmbH	Kali und Salz Beteiligungs AG (51%), Beteiligungs Management-Gesellschaft Berlin mbH	1997 年总产量 $560 \times 10^4 \text{ t KCl}$, 总生产能力: KCl $600 \times 10^4 \text{ t/a}$. 生产厂: Zielitz $200 \times 10^4 \text{ t/a}$; Uterbreizbach; $57.4 \times 10^4 \text{ t/a}$; Hattorf; $110 \times 10^4 \text{ t/a}$; Sigmundshall; $72.8 \times 10^4 \text{ t/a}$; Wintershall; $98.4 \times 10^4 \text{ t/a}$; Neuhof-Elles; $57.4 \times 10^4 \text{ t/a}$.
法国 Mines de potasse d'Alsace(MDPA)	Entreprise Miniere et Chimique(EMC)	1997 年总产量 $110 \times 10^4 \text{ t KCl}$, 矿山包括 Amelie I, Wittesheim, Marie-Louise, Staffelfelden
西班牙 Grupo Potasas 含 Suria K SA Potasas de Lobregat SA	Sociedad Estatal de Participaciones Industriales(SEPI)	产量 $123 \times 10^4 \text{ t KCl}$, 生产能力: Suria $49.2 \times 10^4 \text{ t/a}$; Lobregat $65.6 \times 10^4 \text{ t/a}$.
英国 Cleveland Potash Ltd.	Minorco Group	生产能力约 $100 \times 10^4 \text{ t KCl}$, 1997 年出产 $94.1 \times 10^4 \text{ t}$.
约旦 Arab Potash Co.	为中东政府间财团所有	在 Ghor Al Safi 由死海中提取钾盐, 生产能力 KCl $180 \times 10^4 \text{ t/a}$, 拟于 2002 年增至 $220 \times 10^4 \text{ t/a}$.
以色列 Dead Sea Works Ltd.	Isreal Chemicals Ltd. (ICL)	在 Sodom 由死海提取钾盐, 生产能力 KCl $280 \times 10^4 \text{ t/a}$.
俄罗斯 JSC Uralkali Ltd. Berezniki, JSC Silivinit Ltd. Solikamsk		在 Berezniki 有 3 个矿山/4 个工厂, 在 Solikamsk 有 3 个矿山/3 个工厂, 1997 年俄罗斯生产了 $560 \times 10^4 \text{ t KCl}$.
白俄罗斯 P/A Belaruskali Soligorsk		在 Soligorsk 有 4 个矿山/4 个工厂, 1997 年白俄罗斯生产了 $540 \times 10^4 \text{ t KCl}$.

续表 10

销售公司/出口公司	说 明
Canpotex	世界最大的钾盐生产者(占世界生产能力的 51%)。PCS1997 年欲购买 BASF 在 K+S 中的股份的打算被拒绝,该公司最近购买了 Potacan 的全部的股份,它将利用自身的设备将标准级产品升级为颗粒级产品。
Canpotex	IMC Kalium 计划提高其溶解法采矿矿山的生产能力,在未来 3—4 年内将 Belle Plaine 矿由 $140 \times 10^4 \text{ t/a}$ 提高至 $200 \times 10^4 \text{ t/a}$, Colonsay 竖井由 $140 \times 10^4 \text{ t/a}$ 提高至 $200 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。
Canpotex	由于前一年扩产和原矿品位较高以及未再发生罢工,1997 年大幅度地增加了 61% 的产量。
	12 月份关闭 Eddy 钾盐矿山,生产能力损失了 $30 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。
	GSL 正筹划在 2000 年前将硫酸钾生产量增加至 $54.5 \times 10^4 \text{ t}$,项目还包括开凿一条新的供卤渠道。
	在 2 年的时间内,KCl 生产能力将扩大到 $70 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。
	SQM Salar, 即前 Minsal,正在建设硫酸钾厂,同时还将增产 KCl $2.5 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。
	最近在 Zielitz 厂完成了一项金额为 2.2 亿美元的投资计划,新的矿山将生产 $200 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的 KCl,其中约 $40 \times 10^4 \text{ t/a}$ 为全溶级的 KCl。
Societe Commerciale des Potasses et de l'Azote(SCPA)	MDPA 的矿山将于 2004 年废弃,产量将会逐渐变小(1988 年的预计产量为 $57.7 \times 10^4 \text{ t KCl}$)。
Comercial de Potasas(Coposal)	钾肥集团(Grupo Potasas)目前正在进行私有化,EMC 和 DSW 皆在投标者之列。
	1997 年扩展 Bouilly 矿山的计划获得认可后,预计会增加 5557 hm^2 的矿山面积。
	由于原矿短缺,1997 年 APC 经历了困难的一年,最近已投资 8 千万美元用于 $40 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的扩展项目中。
	DSW 与联合发展工业公司(UDI)一起在中国拟实施一项生产 KCl $80 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的合资计划。
Intemational Potash Co.	在下降 80% 以后国内市场的销售已经开始改善。
Intemational Potash Co.	在下降 80% 以后国内市场的销售已经开始改善。

由表 9—10 可以看出,就世界范围来讲,钾盐生产仅集中在少数几个国家的少数几个公司里。在 14 个生产钾盐的国家中,加拿大、独联体、德国合在一起就占世界总生产能力的 72%。与拥有众多矿山和工厂的前述 3 个钾盐工业巨人不同,巴西、约旦、以色列、英国、中国和乌克兰 6 个国家都只有 1 个钾盐公司,只运行着一座矿山。

钾盐对于所有的植物和动物的生命都是一种重要的元素。目前世界所生产的钾盐大约 95% 作为肥料消费。其余的 5% 用于制造肥皂、洗涤剂、专用玻璃(电视机和计算机屏幕)、钻

井泥浆、水软化剂、道路除冰剂以及家畜饲料的成分等。

与生产国数目很少形成鲜明对比的是,全世界消费钾盐的国家则有 150 多个。美国是全球最大的钾盐消费国,大约占世界消费总量的 1/4。中国是第二大钾盐消费国,约占全球消费总量的 12%,巴西是第三大钾盐消费国,约占世界消费总量的 10%。再次是印度,它也是钾盐消费大国。在美国,作为肥料用的钾盐中 40% 施用在玉米上,大豆占 20%。中国的钾肥主要施用在水稻上。中国和巴西有少量钾盐生产,印度则没有钾盐资源。1998 年中国进口了所需钾盐的 94%,巴西进口了所需钾盐的 85%,印度进口 100% 所需的钾盐。最大的钾盐出口国是加拿大和独联体,1998 年加拿大出口了钾盐 $780 \times 10^4 \text{t}$ (以 K_2O 计,下同),独联体出口了 $520 \times 10^4 \text{t K}_2\text{O}$ 。美国钾盐贸易占世界总量的 24%,加拿大是美国最大钾盐供应国,占美国进口量 93% 的钾盐是由加拿大供应的。

肥料的消费在继续促进钾盐需求的增长。增长最快的市场是亚洲、拉丁美洲这些发展中国家市场。发展中国家市场的增长率约为发达国家市场增长的 3—4 倍。世界肥料中钾盐的消费每年大约增长 2—3%。1998 年尽管亚洲金融危机在继续,但钾盐的消费仍然有所增长。

我国是一个缺乏钾盐资源的国家,截止 1997 年底保有储量以 KCl 计为 $2.32 \times 10^8 \text{t}$,折合 K_2O $1.42 \times 10^8 \text{t}$ 而且其中以盐湖液体矿床为主,占总储量的 95%,固体钾盐资源则很少。总储量中 95% 分布在青海柴达木盆地。其它非水溶性钾盐资源如明矾石、钾长石等还有相当的储量。

上述这 14 个钾盐生产国中,中国、以色列、约旦和智利的钾盐生产以及美国的部分钾盐生产皆来自盐湖,其余的则全部以固体钾盐矿为原料生产钾盐。从数量上看,大约 80% 的产品来自固体钾盐矿床,以盐湖卤水这种液体矿床为原料的只占少数。

我国是一个农业大国,人口众多,化学肥料的使用对于保证农业丰收至关重要。从 20 世纪 60 年代起,我国由南向北大力推广使用氮肥。20 世纪 70 年代以后,又普遍推广使用磷肥。因我国耕地普遍缺钾,到 20 世纪 70 年代中期,南方一些省份,土壤缺钾问题已经成为制约继续增产的主要因素。为保持植物生产三种营养素氮、磷、钾作用的有效发挥,国外先进农业国都采用氮、磷、钾三种肥料的均衡施用,比例大致为 $m_N : m(\text{P}_2\text{O}_5) : m(\text{K}_2\text{O}) = 1 : 0.5 : 0.5$ 。近年来,我国施用三种化肥间的比例列在表 11 中^[28]。由于我国钾肥施用量严重不足,远远达不到均衡施肥所要求的三者间的比例。不同作物的施肥要求也不相同,例如玉米需要的肥料量最多,最好平均每公顷不少于 104kg 的养份。包括 56.7kg 的 N、20kg 的 P_2O_5 和 27kg 的 K_2O 。其次是棉花在每公顷肥料消耗上列第二位,而麦子只需要玉米所摄取养分的 40%,但只要 13% 的钾和一半以下的氮和磷酸盐。大豆是磷酸盐和钾盐的主要施用作物。不同作物的营养素需要施用量见表 12。真正的科学施肥还必需根据种植作物的具体情况,采用合理的配方进行。针对这种情况,我国农村已开始大规模实施“补钾工程”^[29],据农业部 4 年来在 15 个省、市的 390 多个试验点的试验,每亩施钾肥 10—20kg,粮食作物可增产 13% 左右。据称,河南省每年需施用各类钾肥的农田面积即达 1000×10^4 亩左右,若按每亩施钾肥 10kg 的下限标准计算,仅河南一个省每年就需钾肥 $10 \times 10^4 \text{t}$ 。在实施“补钾工程”其间,全国有 150000 多名土壤肥料技术推广人员将深入各地指导按科学配比施用复合肥,以补充土壤中的养份。目前,我国钾肥产量只有 $30 \times 10^4 \text{t}$ 左右,远不能满足农业生产的需要。因而,我国每年都要进口一定数量的钾肥^[28](表 13)。据称,1998 年我国进口了所需钾盐的 96%^[30]。这种状况短期内不会有太

大的改变。近年来专家们针对世界贸易格局的变化,提出我国钾肥需求 1/3 立足国内,1/3 依靠进口,1/3 在周边国家投资建厂提供的主张颇为流行。提到的周边钾盐资源包括泰国的沙空那空和呵叻盆地、俄罗斯乌拉尔地区上卡姆的索利卡姆斯克和伊尔库茨克地区的涅帕钾盐矿等^[28]。

表 11 我国 1980—1998 年间化肥的 $m_N:m_{(P_2O_5)}:m_{(K_2O)}$ *

Table 11 Ratios of N: P₂O₅: K in China

年 份	生 产 量	使 用 量
1980	1 : 0.23 : 0.002	1 : 0.31 : 0.004
1985	1 : 0.15 : 0.002	1 : 0.32 : 0.009
1990	1 : 0.28 : 0.003	1 : 0.37 : 0.12
1995	1 : 0.33 : 0.010	1 : 0.45 : 0.17
1996	1 : 0.27 : 0.009	1 : 0.31 : 0.14
1997	1 : 0.30 : 0.014	1 : 0.46 : 0.17
1998	1 : 0.30 : 0.013	

* 原表如此,原注数据来自中国农业年鉴和化工日报

表 12 植物营养素的平均施用量(单位: kg/ hm²)^[29]

Table 12 Average application amount of plant nutrients (kg/ hm²)

作物	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	总量
玉米	56.7	20.4	27.2	104.3
麦子	27.2	10	3.6	40.8
大豆	2.3	5.9	10	18.1
棉花	38.6	11.3	9.1	59

* 原注数据来源: PCS, AREI 最新数据, 1995 主要大田作物营养素的应用与实践, No. 2, May 1996, USDA, ERS.

表 13 我国钾盐的产量和进口量($\times 10^3$ t K₂O)

Table 13 China's potash production and imports 1980-1998 ($\times 10^3$ t K₂O)

年 份	1980	1985	1990	1995	1996	1997	1998
产 量	20	24	46	223	220	191	286
进口量	126	164	1744	2870	2622	3452	3690

原注资料来源: 中国化工年鉴和中国统计年鉴

钾肥中大量使用的品种是氯化钾。但氯化钾中的氯,会对某些农作物的品质带来不利的影 响,特别是一些经济作物,例如烟草、柑橘、葡萄、亚麻、荞麦、马铃薯、茶叶等。对这类作物须施用“无氯钾肥”,硫酸钾是最主要的无氯钾肥。硫酸钾理论上含 K_2O 54.06%, SO_3 45.94%, 一般商品肥料级硫酸钾含 K_2O 50%左右。如所周知,植物生长需要 16 种营养元素,其中碳、氧、氢可以从空气、水、二氧化碳和土壤有机物获得。接下来需要量较大的 6 种是氮、磷、钾、硫、钙、镁,前三种称为植物生长三要素,也就是通常所说大量元素肥料。而硫是仅次于氮、磷、钾的一种中量元素肥料^[31]。如果土壤缺硫,则会影 响作物的生长。因此,硫酸钾能给作物提供两种重要的养份。并且,硫酸钾中的硫是以硫酸根(SO_4^{2-})形式存在,它能较快地和更有效地为作物所摄取。所以,尽管硫酸钾的售价约为氯化钾的两倍,在市场上仍然畅销。此外,硫酸钾也是一种重要的钾的无机盐,工业上用于制造各种钾盐,如过硫酸钾($K_2S_2O_8$, 一种氧化剂、聚合引发剂、促进剂,还用于感光、医药等工业)、钾水玻璃、碳酸钾、钾明矾等。其本身在许多方面也有直接用途:染料工业中间体、玻璃工业澄清剂、香料工业助剂、医药上的缓泻剂、食品工业添加剂等。正因为如此,硫酸钾作为在国民经济各部门中都有重要用途的一种化学品,是钾盐中仅次于氯化钾的第二大产品。

由于硫酸钾在工农业中的重要性,本文对于硫酸钾的生产、销售、供需等情况,在此亦稍加介绍。有关国内硫酸钾的情况,在本文最后一部分还会详细分析,这里只谈谈国外硫酸钾的有关情况^[32-38]。

目前,世界硫酸钾的产量大约为 $250 \times 10^4 t$,生产能力超过 $370 \times 10^4 t$ 。现在世界上还有一些硫酸钾厂正在建设中,据估计在本世纪末硫酸钾的生产能力将超过 $400 \times 10^4 t$ 。硫酸钾的消费量大约 $250 \times 10^4 t$,1990 年消费量最高曾达到 $300 \times 10^4 t$,此后由于各种原因消费量下滑。虽然整个钾盐消费量都在减少,硫酸钾在全球钾盐市场中所占的份额,却由 20 世纪 80 年代后期的 5%增加到 1993 年的 7%。世界上硫酸钾最重要的消费市场是中国,其次是美国、欧洲、日本。中国在 1985 年消费 $6.7 \times 10^4 t$,而 1993 增加到 $48.8 \times 10^4 t$ 。世界硫酸钾的生产主要集中在欧洲的德国、比利时、意大利及美国、智利,亚洲产量较少。主要国家硫酸钾的产量见表 14。

世界生产硫酸钾的主要公司有法国 SCPA、德国 Kali und Salz、加拿大 IMC Kalium、Big Quill 和美国犹它州的 GSL 公司等。世界最大的硫酸钾生产地区是西欧,大约 2/3 的世界生产能力集中在这里。德国 Kali und Salz 公司是全球最大的硫酸钾生产者,它的总生产能力为 $120 \times 10^4 t$ 硫酸钾(包括硫酸镁)。公司生产厂位于 Hattorf 和 Wintershall。以当地开采的钾岩盐和硫酸镁石($MgSO_4 \cdot H_2O$)矿为原料生产硫酸钾,工厂未满负荷开工。其硫酸钾产品包括 6 个肥料级别的和 4 个工业级别的。产品有标准级和颗粒级,还有适于灌溉施肥用的易溶级别“Hortisal”硫酸钾。硫酸钾镁“Patenkali”有细粒级和颗粒级两种。其产品既可作肥料直接施用,又可作为生产 NPK 和 PK 复肥的原料。比利时的 Tessenderlo Chemie 公司是法国 Enterprise Miniere et Chimique(EMC)集团的一部分,它在比利时有 3 个工厂,分别在 Villoorde、Tessenderlo 和 Ham 三地。在 Ham 的最大,生产能力 510000t,另两者之和能力为 380000t。该公司生产标准级、颗粒级以及“Solupotasse”牌的易溶级的硫酸钾。Tessenderlo Chemie 公司的硫酸钾产品是通过 SCPA 的国际农业分公司(International Agriculture Division of SCPA),即 Tessenderlo Chemie 公司的姊妹公司销售的。欧洲另一个重要的硫酸钾生产公司是 Kemira 集团,它在芬兰和瑞典各有一个生产厂,合计年生产能力为 $28 \times 10^4 t$ 。芬兰 Kokkola 厂为 Kemira 的子公司 Kemira Agro 所有,瑞典的工厂在 Helsingborg,为 Kemira Kemi 所有。Kemira 的工厂生产标准级和颗粒级硫酸钾,可直

接施用,也可用于制造 NPK 复合肥料。欧洲的生产厂还有西班牙的 Potasas y Derivados,它在 Cartagena 有一家工厂,生产能力为 $13 \times 10^4 \text{t}$ 。另外希腊的 Drapetsona Fertilizers 有两家小厂,每家的生产能力为 11000t。其产品全部用于国内生产 NPK 复合肥料。意大利现在仅有一家小厂,生产能力 25000t。前苏联的硫酸钾生产能力相当强,目前由于国内需求不旺,能源和运输成本增加,现在名义上生产能力为 $34 \times 10^4 \text{t}$,估计近年产量不足 $10 \times 10^4 \text{t}$ 。

表 14 1996/1997 年世界主要国家和地区硫酸钾生产能力及产量

Table 11 Capacity and Production of potassium sulphate of main countries and regions in the world 1996/1997

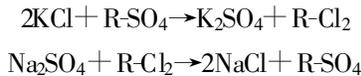
国家或地区	生产能力 $\times 10^4 \text{t/a}$	生产量 $\times 10^4 \text{t}$	开工率(%)
美国	58 *	43.5	75
加拿大	2.7		
西欧	151.4	120	79.3
其中:比利时	42.5		
芬 兰	10		
德 国	60		
希 腊	9		
意大利	25.25		
葡萄牙	2.25		
西班牙	5.5		
瑞 典	5		
日本	4.4	1.77	40.2
其它亚洲国家和地区	10 **		
其中:韩 国	4.5		
菲 律 宾	2		
台 湾	5.3		
总计	226.5 **	165.27	

* 包括硫酸钾镁等无氯钾肥; ** 不包括中国等其它国家

世界第二大生产硫酸钾地区是北美,生产厂有位于美国犹它州 Ogden 的 GSL 公司、加拿大的 IMC Kalium、Big Quill 公司。GSL 公司是世界上最大的从卤水生产硫酸钾的工厂,其盐田经过最近的扩建可以保证近 $45 \times 10^4 \text{t}$ 硫酸钾的生产能力。IMC Kalium 利用在 New Mexico 州 Carlsbad 的无水钾镁矾矿年产 $18 \times 10^4 \text{t}$ 硫酸钾。此外, the North American Chemical Co. 在加利

福尼亚州也生产硫酸钾。加拿大的 Big Quill Resources 公司有 50000t 的生产能力。该公司原来是 PCS 公司的一个中试厂,旨在研究制取硫酸钾的生产工艺^[39]。他们进行了两条工艺路线的研究:1)由硫酸钠与氯化钾复分解经钾芒硝生产硫酸钾工艺;2)离子交换树脂法制取硫酸钾工艺。1990年 PCS 公司认为生产硫酸钾不符合公司的钾盐生产策略,决定撤消这一活动。而 Big Quill 离子交换中试厂的员工们则将其买下,遂于 1991 年 6 月成立了一个新的公司,因该地名为大魁尔湖,新公司取名为大魁尔资源有限公司(Big Quill Resources Inc.)。公司成立后,很快就在 1992 年将其生产能力由原来的 2000t 扩大到 7000t,在 1993 年又扩大到 10000t。并且增加新设备,使其可以生产粗粒级、颗粒级肥料用硫酸钾和工业用硫酸钾。它们还发展了温室用、高尔夫球场用、草皮种植用等专用硫酸钾肥料。

离子交换树脂法制取硫酸钾的工艺如下:首先使氯化钾溶液通过离子交换树脂固定床系统,其中的树脂已经负载了硫酸根。溶液中的氯根与树脂上的硫酸根交换后,获得了硫酸钾溶液。此溶液进入结晶系统中去生产硫酸钾。再用来自大魁尔湖的富含硫酸根的卤水处理树脂,使其重新负载硫酸根。所使用的显然是一种阴离子交换树脂。此过程可用下式表示:



式中 R 代表树脂中的固定基团,可交换的离子是 SO_4^{2-} 和 Cl^- 。此工艺获得的硫酸钾质量甚高, K_2SO_4 含量可达 99.5% 以上,特别适合于生产石膏人造壁板、催化剂生产、制药等工业用。例如它们生产的牌号 SOP-17、SOP-17IX 和 SOP-3 工业级硫酸钾产品, K_2SO_4 含量都达到 99.6%,前者 Cl^- 含量小于 0.05%,后者小于 0.02%。1996 年 Big Quill 又开始建造 10000t 规模的钾芒硝工艺生产硫酸钾的工厂,次年决定将其改为 40000t 规模。新厂于 1999 年 5 月 12 日正式投产。至 10 月试车工作完成,预计到年底即可满负荷生产。现在,该公司的两个厂总计生产能力达 50000t。由于他们具有两个不同工艺路线的生产厂,其产品的伸缩余地极大。它们下一阶段的发展计划是将现有的能力再翻一倍,更长远的目标是建造年产 $30 \times 10^4 \text{t}$ 的硫酸钾厂。

亚洲的日本、韩国和我国的台湾省也有少量硫酸钾生产。日本有 5 个生产厂,合计生产能力 88000t。最大的是日本窒素株式会社,在熊本县水俣市有一个年产 36000t 的厂。日本硫酸钾的消费量较高,1993 年为 $25 \times 10^4 \text{t}$,每年进口量很大。韩国只有一个厂(Kyunggi Chemical CO.),生产能力 90000t。我国台湾有两个生产厂,合计生产能力 $11 \times 10^4 \text{t}$ 。在中东只有一个硫酸钾厂,即在 Haifa 的以色列 Fertilizer & Chemicals 的生产厂,生产能力达 50000t 硫酸钾。以色列和约旦都在兴建硫酸钾厂。

我国施用和生产无氯钾肥,起步较晚。近年来,我国随着烟草、柑橘、葡萄等经济作物种植业的发展,对硫酸钾的需求剧增。但我国的硫酸钾产量还很少,每年需要进口 $50 \times 10^4 \text{t}$ 左右的硫酸钾(见表 15)。20 世纪 90 年代以来,我国各地先后兴建了一批硫酸钾厂,科研、高校和生产等部门对硫酸钾的生产工艺也开展了大量的研究工作。在本文的后一部分我们还将对此详加评述。

表 15 我国硫酸钾的产量和进口量($\times 10^3$ t)^[28]Table 15 Potassium sulphate production and imports in China($\times 10^3$ t)

年 份	1993	1994	1995	1996	1997	1998
产 量	5	19	17	129	250 *	350 *
进 口 量	566	571	440	416	628	534
进口价格	198	208	204	203	202	—

原注资料来源: 中国化工年鉴和中国统计年鉴; * 估计值; 进口价格为 \$/t, 引自文献[39]

钾盐中第三个重要品种是硝酸钾。纯硝酸钾理论含氮量(N) 13.84%, 含氧化钾(K_2O) 46.58%。它是一种无色结晶, 几乎不吸潮, 不易结块, 是理想的氮钾复合肥料。但一般由于生产成本较高, 售价昂贵, 仅用于园艺、花卉、咖啡、烟叶等特殊经济作物。同时硝酸钾也是一种重要化工原料, 应用于黑色火药、烟火、火柴、食品防腐剂、金属处理等方面。

自然界中存在的硝酸盐矿物很少, 而天然硝酸钾就更少。南美智利的硝石矿是世界仅知的重要硝酸盐矿物。1825年在智利北部的干燥荒漠中发现了一种天然硝酸盐矿物, 称之为生硝—Caliche。它是含有硝酸钠的一种盐类矿物, 一般含有 6—10% $NaNO_3$ 、5—10% $NaCl$ 、5—14% Na_2SO_4 、1.3% MgO 、0.5—1.6% K_2O 、0—2% $Na_2B_4O_7$ 、0.03—0.05% I_2 。开采出的硝石矿经加工处理后, 可获得硝酸钠。从 1880 年起智利就采掘硝石矿, 许多国家均以其为原料, 制取硝酸、硝酸钾或硝酸铵。而后者是炸药的主要成分。由智利硝石制造硝酸铵, 是依据相律即水盐体系相平衡关系实现的, 所以, 当时有“吉布斯的相律被装进了大炮”之说, 直至 1910 年, 智利硝石一直都是制造硝酸盐的主要原料^[10], 1929 年产量曾达到 350×10^4 t 的记录。1914 年合成氨工业崛起, 开始采用合成法生产硝酸和硝酸盐。智利的硝石开采才逐渐减少。由于硝酸钾是一种物理性质优良的氮钾复合肥料, 不但能提供两种营养成分, 硝酸盐形态的氮还能促进植物对钾、镁、钙等营养素的吸收。硝酸钾还具有易溶于水、不易挥发、可用于叶面喷洒施肥等优点。近年来世界肥料市场对硝酸钾的需求旺盛, 使得智利硝石开发又重新成为热点。同时 SQM 完善了自己并使智利的硝酸钠工业得以实现现代化, 如今硝石的生产达到年产约 100×10^4 t。特别是智利硝石的加工与安底斯山地区盐湖资源综合利用结合起来, 充分利用自然能, 资源利用程度高, 生产成本低, 具有极大竞争性(参见本文第一部分)。

硝酸钾的工业生产方法主要有硝酸与氯化钾直接反应的所谓合成方法和由氯化钾与硝酸盐(主要是硝酸钠或硝酸铵)反应的复分解转化法。而硝酸钠或硝酸铵大多为硝酸厂氧化氮尾气回收所得, 成本较低。每一种方法中又有多种不同工艺路线^[40-43]。目前, 世界硝酸钾年生产能力约为 130×10^4 t^[44]。主要的几个大生产厂家包括以色列的海法化学品公司(Haifa Chemicals Ltd.)、智利的 SQM 硝酸盐有限公司(参见本文第一部分)以及丹麦的 Kemira 公司和美国的公司。

以色列海法化学品公司是以色列第八大化工生产综合企业。它利用产自死海的氯化钾和自身生产的硝酸, 并与内盖夫(Negev)沙漠的磷矿一起形成生产 NPK 多种肥料的综合化工企业。它们采用以色列采矿工业公司(Israel Mining Industries)的硝酸与氯化钾低温反应生产硝酸钾的工艺流程。经过多年的发展, 目前其年生产能力达 50×10^4 t。智利 SQM 公司是世界上唯一的天然硝酸盐生产者, 它以天然硝石矿为原料, 提取碘、硫酸钠以后的母液在盐田中经天然

蒸发析出硝酸盐混盐,再与氯化钾复分解转化生产硝酸钾。该公司在两地建有硝酸钾厂, Coya Sur 厂的生产能力 $38 \times 10^4 \text{t}$, Maria Elena 厂的生产能力 90000t。产品主要是农业肥料级,也有质量更高的工业级硝酸钾 $10 \times 10^4 \text{t}$,最近 SQM 公司又投资 4000×10^4 美元,计划到 2001 年时硝酸钾生产能力达到 $65 \times 10^4 \text{t}$,成为世界最大硝酸钾生产厂。1995 年 SQM 公司的 Pedro de Valdivia 矿开采了 $1100 \times 10^4 \text{t}$ 矿石,硝酸钠平均品位 7.58%,碘含量 379×10^{-6} , Maria Elena 矿开采了 $630 \times 10^4 \text{t}$,平均品位 7.80%,碘含量 392×10^{-6} , Sierra Gorda 矿回收了 $230 \times 10^4 \text{t}$ 矿。该公司 100%控制了世界农业用硝酸钠的供应和世界整个硝酸钠市场的 70%,公司产品销往 80 多个国家,总销售额达 5.8 亿美元,大约肥料占 55%,碘和碘的衍生物占 19%。SQM 公司硝酸盐产品销售分布如表 16 所列。

表 16 SQM 公司硝酸盐产品销售分布

Table 16 Sales distribution of nitrates of SQM

硝酸盐肥料按作物销售分布		工业硝酸钠的消费分布	
作物	百分比	行业	百分比
蔬菜	30%	玻璃	32%
烟草	21%	化学加工	21%
水果	18%	炸药	19%
甜菜	9%	金属处理	9%
谷类	7%	木炭煤砖	7%
棉花	2%	其它	12%
其它	13%		

加拿大一家在温哥华股票交易所上市的公司——国际硼化学品公司(Boron Chemicals International Ltd., 简称 BCI)正在积极参与智利硝石的开发。公司在智利北部城市 Antofagasta 东南 95km 的 Agua Blancas 建厂,生产硝酸钾、碘、硫酸钠。由 Bateman 工程有限公司完成的可行性研究推荐的产品年产量为:标准肥料级 KNO_3 70000t、洗涤剂级硫酸钠 $15 \times 10^4 \text{t}$ 、99.8%的碘 1000t^[45]。

此外,加拿大凯波资源(Kap Resources)公司的子公司优兰达矿物有限公司(Minera Yolanda SA)几年前开始在智利北部 Tarapaca 地区投资建设硝酸钾厂。公司将首先开发六个主要成矿地区之一的 Yumbes 矿床,该矿床有 $3000 \times 10^4 \text{t}$ 以上的硝酸钠,平均品位 17.45%。工程全部完成后,该厂将年产 $(30-34) \times 10^4 \text{t}$ 硝酸钠和硝酸钾,其中硝酸钾 $25 \times 10^4 \text{t}$,还有 180t 的副产品

碘。虽然曾因投资问题一度搁浅,后来世界第一大的钾盐生产者加拿大萨斯喀彻温钾盐有限公司(PCS)在 1999 年中出资 3600 万美元,买下了这一建设项目。预计在 1.5 年到 2 年时间内完工投产,达产后硝酸钾生产能力可达 $28 \times 10^4 \text{ t}^{[46]}$ 。

我国目前硝酸钾的生产能力超过 50000t,产量还很小,多为复分解转化工艺。产品为工业级硝酸钾,尚无农业级硝酸钾生产。近年来我国硝酸钾的生产能力、产量及售价给在表 17 中。生产工艺多为复分解转化法,特别是硝酸铵—氯化钾转化工艺。对于这一生产工艺,我国的高校、科研院所、生产厂还开展过一系列的研究工作。在我国新疆的罗布泊大洼地、乌勇布拉克盐湖小横山发现有杂硝矾矿,图兹雷克硝酸盐矿。据称,有工业价值的硝酸盐矿产地 10 处,部分已探明有可观的储量。预测成矿远景区 21 个,钾硝石储量达 10^7 t ,钠硝石储量达 $2 \times 10^7 \text{ t}^{[47]}$,并且已经开始进行开发的前期研究工作^[48-50]。《盐湖研究》亦曾发表过乌勇布拉克盐湖硝酸盐形成的地球化学研究的论文^[51-52]

表 17 我国硝酸钾的生产能力和产量(t)^[41]

Table 17 Capacity and production of potassium nitrate in China (t)

年 份	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
生产能力	44825	45385	46969	57810	53045	45895	58805
产 量	25938	30527	28821	18984	44115	21316	15795
售价(元/t)	2700	2800	3000	3150	3400	3800	3680

纵观钾盐生产工艺方面,近年来虽无巨大的发展,但通过企业内部技术的完善和成熟,可以说是取得了稳步的进展。在文献中^[53],曾根据世界银行工业项目部专家对世界肥料工业能耗、生产成本的分析报告,针对钾盐生产的各种工艺的技术经济做过全面的详细介绍。在 20 世纪 80—90 年代再没有发表过类似的对技术经济方面的评价报告。从 20 世纪 70 年代起,钾盐生产成本不断上升,这是由于能源涨价、交通费用涨价、劳动力费用和管理费用都在增加等原因造成的。因而产品的售价也成倍的提高,例如在 1973 年每吨氯化钾 31—34 美元,而如今售价已达 100 美元以上。

2.2 锂盐

地壳中锂的含量约为 20×10^{-6} 。已知锂矿物有 150 多种,其中锂辉石、锂云母、透锂长石、磷铝石以及天然卤水是最重要的锂资源。天然卤水中锂资源量约占锂资源总量的 70—80%。

有关锂资源储量的数据,彼此差别很大,有的国家不公布锂资源的储量数据。表 18 为美国矿物局统计的数据^[54]。由表中可以看出,我国锂资源是十分丰富的,占世界第二位。另有资料指出^[55],我国锂资源储量占世界第一位。

表 18 世界锂资源储量情况(以 Li 计, $\times 10^3$ t)Table 18 World reserves of lithium in the world(Li, $\times 10^3$ t)

地区和国家	储 量	储量基础	占百分数	位 次
美国	363	408	3.50	4
加拿大		363	3.11	5
北美合计	363	771		
津巴布韦	23	27	0.23	
扎伊尔		318	2.72	6
非洲合计	23	345		
亚洲				
中国	1562.5	3434	29.42	2
大洋洲				
澳大利亚	272	318	2.72	6
阿根廷	3.6			
玻利维亚		5443	46.64	1
巴西	1			
智利	1270	1360	11.56	3
南美合计	1274.6	6803		
总计	3495.1	11671	100.00	
前苏联	1400			

世界几个主要矿产地锂辉石、透锂长石不同级别产品的典型 Li_2O 含量(%)列在表 19 中^[56]。这些代表了市场上销售的主要锂矿石的情况。

表 19 各种锂矿石的典型 Li_2O 含量(w/%)Table 19 Typical Li_2O concentrations(%)

	锂 辉 石				透 锂 长 石			
	精矿	细粒矿	陶磁级	低品位	标准级	容器级	低碱级	
Gwalia	7.5	7.3	6.5	5.0				
Tanco	7.3	7.1		6.8				
Bikita	7.3				4.2	2.1	4.5	
纳米比亚					4.1			
葡萄牙		锂云母原矿						

世界锂矿石的消耗量在 1997 年大约为 $14.5 \times 10^4 \text{t}$, 以碳酸锂计为 16700t。比 1996 年矿石消耗量减少了 7000t(占 4%), 在连续 5 年的增长后, 首次降低。造成这种情况的原因主要是亚洲消耗量减少, 而智利 SQM 的锂盐产品进入市场增加了竞争性, 也是一个原因。

除锂矿石外, 富含锂的天然卤水也是锂的重要资源, 而且变得越来越重要。前述已指出, 本世纪末智利将成为世界最大的锂产品生产国, 约占世界总产量 27%, 其原料即为盐湖卤水。而开采锂辉石矿的澳大利亚为世界第二(占 17%), 阿根廷第三(占 16%), 美国第四(占 10%)。世界重要的富含锂的天然卤水的组成列在表 20 中。由于镁离子与锂离子的化学性质在许多方面很相象(所谓周期表中的对角线规则), 卤水中二者含量的比值 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 对于锂的分离提取工艺影响极大, 故表中也给出了 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 。

表 20 国内外某些盐湖卤水的锂含量和组成(w/%)

Table 20 Content of lithium and other components in some salt lake brines home and abroad (%)

	Li	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	$m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$
银峰	0.02	7.5	1.0	0.03	0.05	11.7	0.75	1.5
* 乌尤尼	0.05	10.8	0.7	0.4	0.12	16.7	0.7	8.0
* 阿塔卡玛	0.15	7.6	1.8	0.96	0.03	16.0	1.78	18.3
邦纳维尔	0.007	9.4	0.6	0.4	0.12	16.0	0.5	57.1
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
卡拉博加兹	0.0009	5.11	0.46	3.26	0.02	13.11	6.11	3266
扎布耶	0.12	14.17	3.96	0.001	—	19.63	4.35	0.008
* 扎仓茶卡 III	0.130	6.769	1.200	1.073	0.0015	13.237	2.288	8.3
* 西台吉乃尔	0.0210	8.256	0.689	1.284	0.0162	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	2.000	0.0308	16.167	1.138	93
* 别勒滩	0.010	1.882	1.869	5.172	0.035	19.339	0.540	517
察尔汗	0.0013	5.903	1.000	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

注: 有 * 号的系晶间卤水

世界主要锂产品生产国的生产能力如表 21 所列, 包括锂化学品和锂辉石、透锂长石等锂精矿。我国锂盐的生产和消费情况列在表 22 中。虽然我国一直保持有少量碳酸锂产品出口, 但从表 22 可以明显反映出, 近年来国内锂盐的消费增长很快。其中, 1987 年比 1986 年增长了 55.44%, 增幅最大, 1990 年比 1989 年增长也达 21.4%。1992 年国内锂盐产品消费分布列在表 22 中。

表 21 世界锂产品的生产能力(以 Li_2CO_3 计, t)Table 21 Production capacity of lithium products in the world (Li_2CO_3 , t)

产品	国家或公司	生产能力
锂 化 学 品	塞浦路斯福特矿物公司	15400
	FMC 锂公司	16300
	智利	11800
	新西兰	1200
	前苏联	8000
	中国	13700
锂 矿 石 (精矿)	澳大利亚	14000
	津巴布韦	3600
	加拿大	3250
	巴西	530
合 计		87840

表 22 我国锂盐生产及消费量(以 Li_2CO_3 计, t)^[54]Table 22 Production and consumption lithium products in China (Li_2CO_3 , t)

年 度	生产能力	产 量	出 口	国内消费
1985	3247	3189	1880	1406
1986	4153	3352	1796	1906
1987	4153	4245	1613	3087
1988	5678	4948	1856	3472
1989	6276	5371	7140	3820
1990	6853	6126	2201	4638
1991	7241	6481	1928	4819
1992	8141	7219	2126	5082
1993	10429	8248		
1995	13700			

碳酸锂是锂产品中最重要的一种。因 Li_2CO_3 的溶解度较小, 25°C 时只有 1.25%, 而 Li_2SO_4 为 25.6%, LiCl 则更高达 45.8%。并且 Li_2CO_3 的溶解度具有逆的温度系数, 即溶解度随温度的升高而降低。例如 100°C 时仅为 0.72%。因此, 从天然卤水提取锂盐的化工工艺中, 或者锂矿石加工的湿法冶金过程中, 最终由工业溶液中获得锂产品总是碳酸锂, 以提高锂的

回收率。

碳酸锂工业与锂矿石工业一样,也仅由少数几个生产厂家掌握。重要的生产厂家有芝加哥食品机械有限公司、塞普路斯福特矿物公司、智利化学和矿物有限公司等。芝加哥食品机械有限公司(Food Machinery Corp., 称 FMC) 锂分公司,从阿根廷的霍姆布勒姆尔托(Hombre Muerto)盐湖晶间卤水中提取碳酸锂。从前,该公司由美国北卡罗莱纳州王山地区的锂辉石矿生产碳酸锂,1998年3月公司停止了该矿山的生产^[56],以便全力从事卤水中碳酸锂的生产。阿根廷的霍姆布勒姆尔托盐湖是一个干盐湖,位于阿根廷安底斯山地区,距首都布宜诺斯艾利斯1370km。1990年FMC成立了一个子公司——高原矿物公司(Ninera de Alto Plano),专门经营霍姆布勒姆尔托盐湖的开发。该盐湖海拔4000m以上,直径范围40km。卤水含锂量(200—2000)×10⁻⁶,可提取深度至少达30m。盐湖周围的环境、气候和地质特点对于项目的经济可行性是关键因素。整年可以进行天然蒸发且蒸发速度高、湿度很小都是非常有利的。该地典型的年平均降水仅20—25mm。附近有两条河流流入该盐湖,可以提供生产所需的大量淡水。在该地还找到了适于修建盐田的粘土,1990年公司试验工作的结果极为成功,锂的产率达到85%。同时发现卤水Mg/Li比值很低,而且含杂质少。所以试验结束后,即将项目的规模由年13600t碳酸锂比拟放大至20400t。1996年11月正式投产,1997年第1季度产品投入市场。生产工艺的技术细节未见介绍。据报道,公司采用了一种选择性分离提取专利技术,直接从卤水中提取氯化锂、碳酸锂和其它盐类。其结果是回收率高、成本低。公司确信,霍姆布勒姆尔托盐湖的生产要比南美洲其它卤水加工厂效率高20%。

塞普路斯福特矿物公司(Cyprus Foote Mineral Co.)是塞普路斯阿麦克斯(Cyprus Amax)的子公司,也从事卤水中锂盐的生产。而其母公司塞普路斯阿麦克斯公司是1993年由原塞普路斯矿业公司和阿麦克斯合并而成。是全球最大的锂生产者,以前也在美国北卡罗莱纳州从事锂辉石矿的开采加工,后又在美国内华达州银峰地区由地下卤水生产碳酸锂。该公司副总裁和总地质师曾多次访问中国,总地质师Ihor A. Kunasz曾考察我国青海盐湖锂资源。因其在锂资源研究以及其它方面的成就于1998年被选为美国SME协会主席。最近Chemetall GmbH——一家德国的专用化学品公司,兼并了塞普路斯福特矿物公司。现在该公司在美国内华达州的银峰和智利的阿塔卡玛盐湖都有加工厂,生产碳酸锂。

智利化学和矿物有限公司(Sociedad Quimica Y Minera de Chile S.A. 简称SQM)是一家智利的私人公司。1992年原阿塔卡玛矿物有限公司(Sociedad Minera Salar de Atacama S.A. 简称MINSAL)的发起者之一阿麦克斯勘探有限公司将其在MINSAL的股份转卖给了SQM,1995年SQM又在政府拍卖会上买下了MINSAL公司的剩余股份,从此SQM全部具有MINSAL公司的股份。但MINSAL是SQM的一个独立的子公司。所以谈到SQM公司的锂资源开发,实质上指的还是MINSAL公司的开发活动。它是从盐湖卤水生产锂盐的最重要的公司之一,而且近年发展迅速。目前已有年产20000t碳酸锂的生产能力。有关MINSAL公司在阿塔卡玛盐湖上的开发情况在本文前一部分中已经详细叙述过了,这里不再重复。

我国为开发卤水锂资源,已开展了许多研究工作。从20世纪50年代后期开始,我国科技人员就进行由四川自贡井卤提取锂盐的研究。曾从事过铝酸盐共沉淀法、溶剂萃取法、煅烧法等提取方法的实验,并曾达到少量生产的规模^[60]。中国科学院青海盐湖研究所针对大柴旦盐湖、察尔汗盐湖、东西台吉乃尔盐湖及一里坪盐湖等,开展了多种锂盐提取方法的研究。大柴旦盐湖位于柴达木盆地大柴旦镇,盐湖面积约240km²。该湖卤水属于富含硼、锂的海水型硫

酸镁亚型。湖水含 Li^+ 0.02%，不能直接提取。原湖水经日晒蒸发分离掉大量盐类后的饱和氯化镁卤水、硼、锂得到富集。将其作为提取硼、锂的原料。在加入盐酸析出硼酸并分离后的母液中锂浓度可达 2g/L。使用 TBP— FeCl_3 —煤油体系萃取卤水中的氯化锂，用盐酸作反萃剂。过程锂的收率在 90% 以上^[61-62]。也曾进行过由反萃取液中提取硫酸锂的研究^[63]。还对铝酸钠碳化法从卤水中提锂、离子筛法从卤水中提锂和氯化氢盐析法分离卤水中的锂镁等开展过大量试验研究^[64-66]。对于锂含量较高的卤水的利用，必需弄清楚在天然日晒蒸发过程中锂盐的行为，为此开展过许多富锂卤水室内等温蒸发和室外天然蒸发工作，研究了锂盐的结晶析出和富集问题^[67-69]。

我国西藏自治区的许多盐湖卤水中锂的浓度很高，具有非常好的开发前景。例如扎布耶盐湖、扎仓茶卡盐湖晶间卤水锂含量接近阿塔卡玛盐湖的锂含量，原地质矿产部有关单位亦曾对西藏富含锂盐的盐湖卤水综合利用进行了许多研究工作。例如“中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心”的郑绵平院士，多年从事西藏扎布耶盐湖资源的开发利用，卓有成效。位于西藏自治区仲巴县的扎布耶盐湖面积约 250km²，该湖卤水属碳酸钠型，故卤水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度很低。 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 比值很小，有利于锂盐提取。他们采用了一种巧妙的方法，充分利用当地条件的自然能，首先得到碳酸锂精矿，再进一步加工成锂盐产品^[70]，工艺仍在进一步完善中。最近有消息称由地质科学研究所等三个单位联合成立了一个“西藏锂新技术开发公司”，决定投资 14—20 亿元人民币开发丰富的扎布耶盐湖资源^[71]。还有人台吉乃尔盐湖综合利用煅烧法提锂^[72] 以及西藏碱湖锂资源综合利用^[73-75] 等开展过研究。

从卤水提取锂盐的工艺流程来看，目前还是多采用卤水盐田天然蒸发、分步结晶出其它盐类、富集锂盐，最后用纯碱沉淀出碳酸锂而获得产品。从这样的工艺流程不难看出，卤水中共存而最后会与碳酸锂一起沉淀的镁、钙离子是影响产品质量的有害物质，必须在沉淀碳酸锂之前将其除去。因此，银峰卤水 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}=1\sim 1.5$ 是非常理想的原料。而乌尤尼、阿塔卡玛等南美盐湖其卤水 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 为 8~18 也是很不错的锂资源，相比之下氯化物型或海水型硫酸镁亚型卤水，锂浓度又不很高的例如死海和卡拉博加兹湾卤水，其 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 达到 2000 至 3000 以上，就不适合采用这种简单的工艺来提取锂盐。硼也有不利的影响，亦应设法除去。由此可以看出，原始卤水中镁含量低，或者 $m_{\text{Mg}}/m_{\text{Li}}$ 比值低对产品的质量和 Li 的回收率，即整个工艺的经济性有很大影响。其次，还应指出的是卤水中 SO_4 的含量高低，对天然蒸发过程中锂盐是否会析出也有很大影响。Pedro Pavlovic—Zuvic 等人^[14] 的实验研究表明，阿塔卡玛盐湖卤水蒸发过程中会形成含锂的混合盐。夏季蒸发生成含复盐 LiKSO_4 的混合盐，冬季蒸发则生成含 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合盐。这样原始卤水中的锂不是全部富集到最终的老卤中，而是分散在混合盐和最终老卤中。我国柴达木盆地富含锂的东台吉乃尔盐湖卤水的蒸发研究也表明类似的结果，夏季卤水在蒸发后期会有 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与石盐和光卤石一起结晶出来，而冬季卤水由于芒硝已经结晶析出，降低了硫酸根含量，在蒸发过程中直至最后石盐和光卤石与六水泻盐一起析出，也没有发现有任何锂盐析出^[67-68]。尽管混合盐中的锂也可加以回收^[76]，但锂的总回收率降低了，工艺流程变长，能耗也增加了，导致整个回收过程的经济效益降低。20 世纪 60 年代笔者曾进行过大柴旦盐湖饱和氯化镁卤水提锂扩试，沉淀碳酸锂前除镁确系一步关键操作，控制好之后，最终获得了合格的碳酸锂产品^[77]。

如果盐湖卤水在蒸发过程中有含锂的混合盐析出, 这一部分的锂盐当然也必须加以回收。阿塔卡玛盐湖卤水夏季蒸发生成的含复盐 LiKSO_4 的混合盐, 如何分离其成分亦曾开展过研究工作。混合盐含 NaCl 45.7%、 KCl 11.7%、 LiKSO_4 24.77%、钾盐镁矾 16.25%、其它 1.55%。首先要将混合盐进行处理, 以便进一步提高锂盐的含量。可以采用浮选法与化学法相结合的过程来实现。浮选过程药剂为 P-830 阴离子捕收剂, 2-甲基-4-戊醇为起泡剂, 矿浆浓度 25%。此过程又可按两种不同路线进行: 1) 转化-浮选路线; 2) 浮选-转化路线。这两种路线不仅精矿中锂盐的品位和回收率不同, 精矿中共存的钾复盐也不同; 分别为软钾镁矾或钾芒硝, 因此在处理过程之后的钾盐加工方法也稍有差别。在常温下, LiKSO_4 是一种不相称溶解的复盐, 其转变温度为 $45.5-46.0^\circ\text{C}$ ^[78-79], 即高于此温度时它又变成相称溶解。阿塔卡玛盐湖含锂复盐的加工过程, 目前还是将其加工成碳酸锂。按浮选-转化路线处理含锂混合盐, 所获精矿的进一步加工过程如图 2 所示。

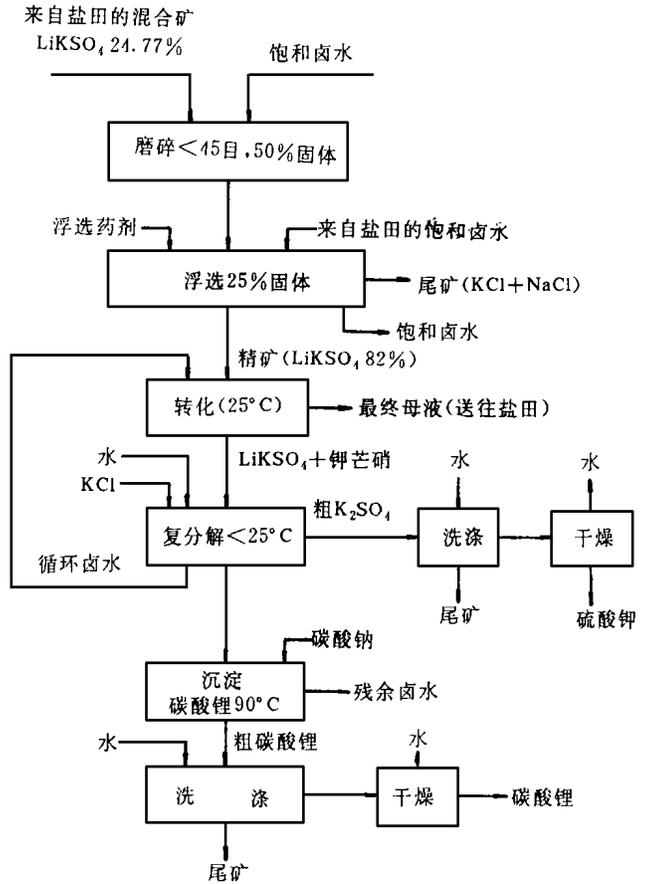


图 2 由 LiKSO_4 生产 K_2SO_4 和 Li_2SO_4 的流程图

Fig. 2 Flow chart of K_2SO_4 and Li_2SO_4 been made from LiKSO_4

文献曾报道过许多种从卤水中分离提取锂盐的研究。例如铝酸盐共沉淀法(曾用于从死海卤水、四川井卤等提锂实验)、二氧化锰离子筛或其它吸附剂的吸附法(曾用于从海水和盐湖卤水中提锂实验)、有机溶液萃取法(曾用于从大柴旦盐湖提硼母液提锂实验)、煅烧法(曾用于大柴旦饱和氯化镁卤水提锂实验)、以及美国 Garrett D. E. 提出的盐析法(曾用于从阿塔卡玛盐湖卤水中提锂实验)等。但这些方法仍不够成熟, 或者经济不能过关, 所以至今还没有工业化。

以锂辉石、透锂长石、氟锂云母等含锂硅酸盐为原料提取锂盐的方法, 如硫酸法、石灰法、硫酸钾法等, 在此不再介绍。读者如有兴趣或需要, 皆可从有关专著, 例如文献^[23, 80, 81]中找到。

对于玻璃、陶瓷等工业, 当加入碳酸锂和加入锂矿物作用基本相同时, 人们就要考虑二者成本的多少。因此, 锂矿物的价格通常与其 Li_2O 的含量紧密相关, 消费者更关心这一点。使用不同级别的锂矿物和碳酸锂的成本对比, 列在表 23 中^[59]。

表 23 实际应用中的锂矿物与碳酸锂成本对比
Table 23 Cost of lithium minerals versus lithium carbonate

物 料	w(Li ₂ O)/%	大约价格(\$/t)	Li ₂ O 价格(\$/ kg)
碳酸锂	40.4	1763—2204 美国, 袋装或桶装	1.76—2.20
锂辉石精矿	7.5	363—385 美国和欧洲, 仓库	1.93—2.05
玻璃级锂辉石	4.8	195—263 美国和欧洲, 仓库	1.57—2.19
透锂长石	4.3	180—270	1.69—2.54

对于金属锂的生产、销售等近况, 最近《盐湖研究》曾有过介绍^[82], 续者可以参阅, 本文对此不再赘述。

2.3 硼资源及产品

2.3.1 硼资源及储量

原子序数为 15 的硼是唯一的缺失电子的非金属元素。它对氧有极大的亲合力。硼在自然界总是以氧化态——主要是以硼酸盐形式存在。地壳中硼的平均含量约为 10×10^{-6} 。目前已知的含硼矿物约有 150 种, 这其中真正有工业价值的仅有天然粗硼砂、硬硼钙石、钠硼解石、斜方硼砂、钠钙硼石、硼镁石等, 它们的理论硼含量及主要产地列在表 24 中。

表 24 具有商业价值通常的硼酸盐矿物^[83]
Table 24 Common borate minerals of commercial interest

矿物	化 学 式	理论含量 w/%		主 要 产 地	
		B ₂ O ₃	H ₂ O		
天然硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 10H ₂ O	36.5	47.2	美国, 土耳其, 中国, 阿根廷
三方硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 5H ₂ O	47.8	30.9	美国
斜方硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 4H ₂ O	51.0	26.4	美国
硬硼钙石	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	2CaO · 3B ₂ O ₃ · 5H ₂ O	50.8	21.9	土耳其, 阿根廷, 美国
白硼钙石	Ca ₂ B ₁₀ O ₁₉ · 7H ₂ O	4CaO · 5B ₂ O ₃ · 7H ₂ O	49.8	18.1	美国, 哈萨克斯坦
板硼石	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 13H ₂ O	2CaO · 3B ₂ O ₃ · 13H ₂ O	37.6	42.2	阿根廷, 美国
硅硼钙石	CaBSiO ₄ (OH)	2CaO · B ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · H ₂ O	21.8	5.6	俄罗斯
斜硼钠钙石	NaCaB ₅ O ₉ · 5H ₂ O	Na ₂ O · 2CaO · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O	49.6	25.6	美国
钠硼解石	NaCaB ₅ O ₉ · 8H ₂ O	Na ₂ O · 2CaO · 5B ₂ O ₃ · 16H ₂ O	43.0	35.6	中国, 阿根廷, 智利, 玻利维亚等
水方硼石	CaMgB ₆ O ₈ (OH) ₆ · 3H ₂ O	CaO · MgO · 3B ₂ O ₃ · 6H ₂ O	50.5	26.2	阿根廷, 中国, 哈萨克斯坦
硼镁石	MgB ₃ (OH)	2MgO · B ₂ O ₃ · H ₂ O	41.4	10.7	中国, 哈萨克斯坦
三斜硼钙石	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 7H ₂ O	2CaO · 3B ₂ O ₃ · 7H ₂ O	46.7	28.2	土耳其
多水硼镁石	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ · 15H ₂ O	2MgO · 3B ₂ O ₃ · 15H ₂ O	37.3	48.3	阿根廷
软硼钙石	Ca ₄ B ₁₀ Si ₂ O ₂₁ · 5H ₂ O	4CaO · 5B ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 5H ₂ O	44.4	11.5	墨西哥, 土耳其
天然硼酸	H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃ · 3H ₂ O	56.3	43.7	意大利
方硼石	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	5MgO · MgCl ₂ · 7B ₂ O ₃	62.2	—	哈萨克斯坦

自从人类文明起硼就以硼酸盐矿物或硼化合物的形式被广泛应用。至少在 8 世纪,阿拉伯的炼金术士们就将硼砂当作助熔剂使用。大约 10 世纪在中国就有人将硼砂用作釉料,在 13 世纪末西藏与欧洲之间就建立起了硼砂的正常贸易。19 世纪以前,硼酸盐是沿着马可波罗走过的路线作为贵重的货物从远东运到欧洲的。现今,硼酸盐矿物和硼的各种化学品的用途已经超过千种。

表 25 世界硼矿储量及储量基础 $B_2O_3(\times 10^3t)$

Table 25 world reserves and reserve basis of borate in the world

国 家	储 量	储量基础
美 国	104305	208610
土 耳 其	108840	145120
阿 根 廷	2721	9070
玻 利 维 亚	5442	19047
智 利	12698	40815
秘 鲁	6349	21768
前 苏 联	54420	136050
中 国	27210	36280
世 界 合 计	321985	616760

注: 中国矿产资源年报(1989)

富含硼的天然卤水也是重要的硼资源。著名的美国加利福尼亚州西尔斯湖卤水就富含硼,早在 1919 年已开始从卤水中生产出硼砂。卤水富含硼、锂是我国青藏高原盐湖的特点,而且很多盐湖的湖滨都有现代沉积的硼矿。表 26 给出了国内外一些盐湖卤水的硼含量。

表 26 国内外某些盐湖卤水的硼含量(H_3BO_3)

Table 26 Boron content in brine of some salt lakes home and abroad

盐 湖	卤水种类	含 量
茶 柴 卡	晶 间 卤 水	0.143g/L
大 柴 旦	湖 水	1.631g/L
小 柴 旦	湖 水	4.035g/L
西 台 吉 乃 尔	湖 水	0.996g/L
东 台 吉 乃 尔	湖 水	0.728g/L
达 布 逊	湖 水	1.035g/L
察 尔 汗	晶 间 卤 水	0.250g/L
噶 尔 昆 沙 错	湖 水	8.232g/L
扎 仓 茶 卡	晶 间 卤 水	3.527g/L
扎 布 耶 茶 卡	晶 间 卤 水	15.771g/L
郭 加 林 错	湖 水	9.678g/L
班 戈 错	晶 间 卤 水	8.619g/L
雅 根 错	湖 水	24.308g/L
西 尔 斯 湖	晶 间 卤 水	0.25%
大 盐 湖	湖 水	0.41%
阿 塔 卡 玛	晶 间 卤 水	0.41%
英 捷 尔 湖	湖 水	0.10%
海 洋	海 水	0.0018%

如今,大到可以满足商业开发的硼酸盐矿床仍不多见。但硼酸盐应用的增长已经达到了这种地步,全世界范围内对硼酸盐的广泛需求使得硼产品成为现代生活不可或缺的东西。

2.4.2 硼矿资源开发及加工

在1998年,全球生产了 $300 \times 10^4 \text{t}$ 的含硼化合物和矿物。以三氧化二硼计的需求相对于1997年的消费仍然平淡。就地区而言,增长情况各不相同。北美和欧洲都有所发展。但亚太地区金融危机的影响所致抵消了这些。根据预计的未来消费景象,世界硼酸盐资源对于可预见的未来是足够用的。

美国和土耳其合起来约占世界硼酸盐产量的80%。其它来自南美、中国、俄罗斯。哈萨克斯坦和伊朗还有少量生产。南美的硼酸盐生产量约为全球产量的15%。其中,阿根廷最多,其次有智利、秘鲁和玻利维亚。

上述这些主要硼矿生产国硼矿的种类并不完全相同,硼矿的组成、性质也有差别,甚至有很大差别,因而硼矿的加工路线和方法也不相同。美国的硼矿主要是天然硼砂、斜方硼砂、硬硼钙石和盐湖卤水。其中固体矿占3/4,卤水占1/4。土耳其的硼矿主要是硬硼钙石,还有少量天然硼砂和钠硼解石。前苏联的硼矿主要是纤维硼镁石,其次有水方硼石和钠硼解石。智利只有盐湖卤水资源,是从水溶液中提取硼初级产品。

美国是全球最大的硼酸盐来源地。1998年美国的产量约为 $61.9 \times 10^4 \text{t}$ (B_2O_3 计,下同),同时美国也是世界最大的各种硼化学品的生产者。1998年生产了 $120 \times 10^4 \text{t}$ 各种硼化学品;1997年为 $119 \times 10^4 \text{t}$ 。估计1998年美国消耗的各种含硼产品达 $50.4 \times 10^4 \text{t}$ 。

北美硼酸盐矿物的生产都集中在南加州的干旱沙漠地区。美国硼砂公司(U. S. Borax)作为里澳廷托集团(Rio Tinto Borax Group)成员之一,是世界最大的硼酸盐生产者。它从加利福尼亚州硼城(Boron)的矿床中供应将近世界工业需要硼酸盐的一半,年产量达 $53.4 \times 10^4 \text{t}$ B_2O_3 ,该地的矿物储量超过 $1 \times 10^8 \text{t}$ 。

该地硼矿石含有天然硼砂和四水硼砂,用通常的露天开采法,由运输机送至地面。然后在矿山附近的加工厂将矿石加工成硼砂或硼酸,也可加工成无水硼砂和三氧化二硼。加工过的产品运至北美的客户或位于洛杉矶港的美国硼砂公司的Wilmington加工厂,再分发世界各地。此外,美国硼砂公司还在它的Wilmington加工厂生产各种专用硼酸盐产品,例如硼酸锌阻燃剂、硼基肥料、木材防腐剂、缓蚀剂等。由于这里的硼矿是硼酸钠的不同水合物,属于硼矿中最易于加工的,生产成本低。其它硼矿加工过程要复杂得多,产品成本相对也高,难以与此竞争。

表 27 美国硼砂公司主要产品的生产能力

Table 27 U. S. Borax's main capacities

产 品	生 产 能 力 ($\times 10^4 \text{t}$)
五 水 合 硼 砂	90
十 水 合 硼 砂	8
无 水 硼 砂	2—3
硼 酸	22.5
硼 酐	0.5—1

国际矿物和化学品公司(International Minerals and Chemical Corp., 简称 IMC)在加利福尼亚州西尔斯湖的卤水加工厂生产硼酸钠、硼酸,作为它的综合利用的部分产品。原来的开采者是北美化学品有限公司(North American Chemical Co.),它曾经是哈里斯化学集团(Harris Chemical Group)的一个子公司,后来哈里斯化学集团又被国际矿物和化学品公司兼并(见前述有关大盐湖部分)。国际矿物和化学品公司还经营着大盐湖矿物和化学品公司在犹他州大盐湖的硫酸钾等盐类的生产,除硼化合物外,IMC公司在西尔斯还生产碳酸钠、碳酸氢钠及硫酸钠。西尔斯湖卤水富含硼,平均含量 1.0—1.2%(以 B_2O_3 计)。公司在其西陲(West End)的工厂生产硼酸钠和硫酸钠,在川纳(Trona)的工厂生产硼酸钠、硼酸和钾盐。西尔斯湖卤水组成很复杂,其加工基础是 Teeple J.E. 博士主持进行的 Na, K/Cl, SO_4 , CO_3 , $B_4O_7-H_2O$ 体系多相平衡研究结果。在此之后设计的所谓“碱石过程”使得卤水中的成分在一系列的蒸发、冷却、结晶过程中逐步分离出来,并形成封闭循环过程。此工艺过程成为水盐体系相平衡在化工实践中应用的典范。

1996年3月,作为公司长期发展战略的一部分,他们关闭了川纳的生产,集中全力于西陲硼酸盐的生产。还引入了一套卤水循环系统,以便增加卤水中 B_2O_3 的含量。其产品包括五水合硼酸钠、十水合硼酸钠、无水硼酸钠、硼酸及三氧化二硼。年总产量约合 60000t B_2O_3 的含量。其产品的主要市场是硼纤维、特种玻璃、陶瓷和硼的下游化学产品。公司既定的战略是集中生产具有较高利润的产品,例如无水硼砂。它在意大利的联合公司 Societa Chimica Larderello 也是如此,它们用进口的硬硼钙石和钠硼解石在 Tuscany 的工厂生产高规格的硼酸和特殊硼产品。1998 年下半年 IMC 公司宣布,要将其控制的股份转给 Citicorp Venture Capital 的一个分公司 Mincorp。

其它的生产者还有福特凯迪矿物公司(Fort Cady Minerals Corp.)和美国硼酸盐公司(American Borate Corp.)。福特凯迪矿物公司在加利福尼亚州的 Barstow 采用完全不同的溶解开采法生产。它们将稀酸注入到埋深约为 370-400m 的硬硼钙石矿体中。生成的硼酸溶液被泵抽吸至地面,用石灰中和沉淀出高纯度的硼酸钙⁸³。该厂在 1996 年进入满负荷生产,年生产能力达到 4000t。公司已经获得了一个很大的工厂(90000t/a)的环境许可,但是如此之大规模工厂的发展要取决于市场。因为该公司生产的 Cadycal 牌产品一贯的高品质和经济上的竞争力,公司正在成功地打入玻璃纤维和陶瓷市场。

美国硼酸盐公司继续从它在加利福尼亚州死谷的 Billie 矿山开采剩余的硼矿。该矿位于 Ryan 西北约 2.5km 的地方。矿床主要是硬硼钙石和少量的钠硼解石组成的,储量在 1500×10^4 t 以上。在内华达州 Amargosa 的工厂进行加工。先将粉碎成小于 20 目的矿石用水洗涤,再用泡沫浮选法除去粘土和页岩,使矿石的 B_2O_3 由 20% 提高至 37%。然后再将浮选后的精矿进行焙烧,使硬硼钙石矿物颗粒中包裹的粘土膨胀碎裂成细粉,然后用空气旋流器将矿物颗粒与粘土细粉分离开。最后得到的硬硼钙石精矿 B_2O_3 品位可达到 45%。浮选矿浆浓度 20—40%,以烷基磺酸盐为捕收剂,用量 500—2000g/t。现在美国硼酸盐公司的年产量约为 $(1.5-2.0) \times 10^4$ t 精矿。

1998 年土耳其仍然是世界第二大硼酸盐矿物供应者。它的矿石总产量大约为 125×10^4 t。土耳其国家控股的埃提班克普通矿业公司(Etibank General Mining)是接近里澳廷托集团的全球第二大的硼矿企业,还是世界硼酸钙供应厂的带头人。该公司矿山及产量列在表 28 中,加工过的硼酸盐产品种类和产量列在表 29 中。

表 28 土耳其埃提班克公司硼矿山及硼精矿产量

Table 28 Etibank— borate mine and washery/concentrator operations

地 址	矿 山 数	主要的硼矿物	硼精矿生产能力($\times 10^4$ t)
Kirka	1 露天矿	天然硼砂	60
Kestelek	1 露天矿	硬硼钙石	10
Bigadic	3 露天矿, 2 地下矿	硬硼钙石	40
		钠硼解石	12.8
Emet	2 露天矿	硬硼钙石	50

表 29 土耳其埃提班克公司硼酸盐的生产情况

Table 29 Etibank— borate and boric acid production

工厂	加工的矿石	产品	生产能力 ($\times 10^4$ t)	品位 B_2O_3 w/ %
Kirka Borax	天然硼砂	硼砂精矿	60	32.0
Works		五水合硼砂	32	47.8
		无水硼砂	6	68.87
Bandima	硬硼钙石矿和精矿	十水合硼砂	5	36.47
Borax Works		五水合硼砂	0.5	47.75
		硼 酸	13.5	56.25
		四水过硼酸钠		22.70
		一水过硼酸钠		34.0

埃提班克公司控制着巨大的硼资源,估计占世界总量的 60%。每年生产的硼酸盐矿石、精矿、硼砂和其它硼酸盐产品超过 100×10^4 t,这大约相当于 $(37-40) \times 10^4$ t B_2O_3 。从 Kirka 矿山供应硼酸钠精矿和加工过的硼产品。硼酸钙和硼酸钠/钙精矿是从 Bigadic、Emet、Kestelek 矿山供应的。土耳其国内硼酸盐消费很有限,所以生产的硼矿几乎全部都出口。其出口收入约占土耳其出口矿产总收入的 1/4。Etibank 生产的硬硼钙石矿和硬硼钙石精矿绝大部分都出口,Emet 生产的硬硼钙石精矿的少部分[约 $(9-10) \times 10^4$ t]用作 Bandima 生产硼酸的原料。Bigadic 生产的所有硬硼钙石矿和钠硼解石精矿都出口。

近年来,Etibank 连续投资以增加新的生产能力,其中最大的是 1996 年在 Kirka 工厂修建的

第二条五水硼砂生产线,使其年生产能力翻了一番达到 $32 \times 10^4 \text{t}$ 。公司计划继续投资在 Emet 再建一个硼酸厂。Etibank 具有全球销售代理网络,将它的 Etibor 牌子的产品供应到陶瓷、玻璃、洗涤剂和其它工业领域的顾客手中。

最近,埃提班克控股公司又在技术现代化上迈进一步。他们在 Bigadic 建成投产了一套先进的磨矿系统⁸⁴。这是世界少数的先进磨矿系统之一,它由计算机控制,只需要一个人操作即可。从而可以满足客户更加广泛的要求,产品硬硼钙石和钠硼解石精矿中 B_2O_3 和杂质含量均匀,包装的产品几乎不含水分。在 Bigadic 厂经这套磨矿系统处理过的精矿产品的各项指标列在表 30 中。

表 30 Bigadic 精矿产品的各项指标
Table 30 Specification of Bigadic borate concentrator

生产能力	30000tpa
物理性能:	
外观	白色粉末
堆密度	
硬硼钙石	0.8-1.0(g/cm^3)
钠硼解石	0.5-0.8(g/cm^3)
粒级	80%, -100 μ
包装	25Kg 纸袋 50Kg 纸袋 1t 大袋 2t 大袋
化学组成:	
B_2O_3	42.00%+1.0%
CaO	25.00%+1.0%
SiO_2	$\leq 7.00\%$
Al_2O_3	$\leq 2.00\%$
MgO	$\leq 3.00\%$
Na_2O	$\leq 0.70\%$
Fe_2O_3	$\leq 0.08\%$
SO_3	$\leq 0.60\%$
As_2O_3	$\leq 50 \times 10^{-6}$
水份	$\leq 1\%$ (结晶水除外)

(未完待续)

Comprehensive Utilization of Salt Lake and Related Resources (Continuation I)

SONG Peng-sheng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, China, 810008)

Abstract: Progress in comprehensive utilization of salt lake and related resources in recent years is reviewed in the paper. Production, consumption, and prices of some salts are also concerned. And then, sustainable development and exploitation of the resources are briefly discussed.

Keywords: Salt lake resources, Comprehensive, Utilization, Potash salt, Lithium salts

更正: 本文表 5(《盐湖研究》2000 年 1 期第 14 页)中硫酸镁储量应为 $1700 \times 10^4 \text{t}$, 氯化锂储量应为 $322 \times 10^4 \text{t}$, 三氧化二硼储量应为 $193 \times 10^4 \text{t}$ 。本文(《盐湖研究》2000 年 1 期)第 3 页 14 行“总储量达 $2200 \times 10^{-6} \text{t}$ ”原文如此, 可能原文有误。特此更正。

3500 种期刊联合征订 暨国际互联网网站开通启事

本刊已参加“全国非邮报刊联合征订”, 并入编《全国非邮发报刊联合征订目录》。该目录编入了 70% 以上的非邮发报刊, 覆盖了自然科学和社会科学的全部领域, 分综合版、社科版、科技版和电脑版四种版本出版。电脑版又称“电子订单”, 供计算机采编用, 最好从网上下载。综合版即为社科版、科技版之和, 需要者请向全国非邮发报刊联订服务部免费函索, 一般读者, 科技版、社科版择一提供, 去信时务请注明之。

联订服务部在国际互联网上的网站现已开通(网址: www.LHZD.com), 《联订目录》及本刊均已上网, 该网站乃中国期刊的大型超市, 集全面展示与统一收订为一体, 含 3500 种期刊。欢迎上网查阅期刊、下载“电子订单”并订阅期刊。

《联订目录》中所列期刊均已全权委托该部收订, 所有刊物均不破季订阅。本刊特此通告读者, 请直接汇款向该部订阅, 不必先索取《联订目录》, 只须在汇款单附言栏注明即可。

本刊全年订价 32 元。该部的地址及银行帐号如下:

户头全称: 联合征订服务部

开户银行: 工商银行天津市尖山分理处

账 号: 605248-1046196

邮政编码: 300220

电 话: (022)23973378, 23962479; 传真: 23973378

地 址: 天津市陈塘庄岩峰路 5 号联合征订服务部

网 址: www.LHZD.com Email: LHZD@public.tpt.tj.cn

本刊编辑部