

盐湖氯化物资源开发与环保

乌志明, 温现明

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 简述了盐湖氯化物资源综合开发势在必行; 探讨开展氯化化学研究的必要; 并对与氯平衡相关的环保问题和水制约问题做了分析。

关键词: 氯; 镁; 开发; 环保

中图分类号: TD8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2000)02-0068-05

随着西部大开发的全面展开, 做为四大无机盐产地之一和四大油气田之一的柴达木盆地将迎来化工产品的大规模综合开发。柴达木盆地有丰富的氯化物盐湖资源, 青海钾肥每生产 1t 氯化钾约流走 8t 氯化镁, 现在年产 20×10^4 t 钾肥, 每年未利用的氯化镁就是 160×10^4 t。 100×10^4 t 氯化钾项目起动, 将产生更大量的氯化镁。而镁开发将产生近 3 倍于镁重量的氯。如此大量氯的平衡是一大难题, 因涉及氯的化工都有较严重的腐蚀问题; 氯化工还大多不利于环境。但柴达木氯化物盐湖资源综合开发已势在必行, 在开发时必须对相关问题有较全面的认识。

1 青海盐湖资源的开发机遇及氯的制约

柴达木盆地的石盐和钾盐目前主要以氯化物形式开发并直接销售, 但是, 要长期持续发展必须向高值、适销产品转化。偏远的柴达木盆地化工开发, 首先要解决“三酸两碱”等最基本的化工原料。从柴达木地区资源考虑, 大量的氯化钠资源显然是解决其中两碱一酸的原料, 生产碱时需要考虑氯的平衡。中国是农业大国, 青海盐湖钾资源将为农业生产做出贡献。若改变目前钾肥供求状况, 需要青海把大量的氯化钾资源更大量的转化成产品, 且要向其它钾盐产品转化, 这也需要考虑氯的转化平衡。

目前氯化钠和氯化钾都可大量直接销售, 关键是老卤中氯化镁的开发和相关镁产品的生产。氯的制约也主要是指氯化镁开发中的氯平衡问题, 青海的氯化镁资源一直是制约盐湖开发的一大障碍, 现在各方面为使氯化镁变害为利创造了良好条件。

1.1 镁的用途需求与青海镁开发机遇

氯化镁用途不多, 但氯化镁是制金属镁的主要原料。金属镁的世界年生产能力 1988 年就已达 40×10^4 t^[2]。主要用途是制造轻质合金, 在空间轨道上镁比其它金属都多; 镁合金还用于

制造各种类型汽车的部件,随着汽车业的发展,镁需求将有新的提高;镁还大量用于国防军工,享有盛誉的“国防金属”就是镁合金,如每枚大力神洲际导弹使用镁合金近 1t;镁阴燃剂制品也有很大需求。

海盐产品有内陆盐湖不可比的交通优势,但中国海洋镁系产品是一个非常薄弱的环节,主要生产低档镁产品^[3]。所以,国内海盐镁开发在技术和市场占有率方面对刚起步的盐湖镁开发构不成威胁。从盐湖提取钾和硼时,又必须开发大量共生的镁。青海镁开发有能源和资源品位及政策优势,这是镁开发的竞争基础。关键是突破技术难关,生产出优质高值镁产品,将运价等不利因素降到最小;与此同时,发展大量耗氯产业,使氯能够平衡。

1.2 卤水制盐的兴起与青海镁开发机遇

西尔兹湖水多效蒸发工艺曾被认为是相分离技术的范例,随着能源价格的上涨,西尔兹湖水的开发转向日晒盐田工艺,使其年总产盐达 200×10^4 t 以上。中东死海和智利阿塔卡玛等盐湖也纷纷利用盐田技术。盐田技术使生产同样盐产品时,盐湖卤水制盐的生产成本比矿石法大幅度降低。青海有充足的太阳能和风能,更给盐田工艺提供了良好条件。中国科学院青海盐湖研究所盐田技术日趋成熟,能生产较纯的水氯镁石;水氯镁石脱水工艺也日益成熟;330kV 输电线路西进将给柴达木提供更充足的电力,青海又有镁企业,电解制镁具备了丰富条件。盐田依托青海独特的太阳能、风能、干旱气候、冷能等地区优势将更具竞争力。机遇不容易把握,却很容易失去。必须抓紧时间,抓住机遇,使氯化物盐卤简单有效的分离,使共生盐类各尽其用,才能迎来柴达木氯化物盐湖资源综合开发的高潮。

2 柴达木盐湖氯化物镁锂体系开发与氯化学

2.1 开展氯化学对盐湖化学的促进作用

柴达木盐湖氯化物体系,氯是最主要的阴离子。盐湖成盐元素的研究,长期以来研究力量都投在硼、锂、镁、钾等元素上面。氯是成盐元素最主要成员,对氯化学及氯产品性质、危害、用途等方面研究极少,很多方面还是空白。应该开辟“盐湖成盐元素化学——氯化学”这一新领域。

氯化学将为多角度审视盐湖开发打开一面新视窗。含氯盐对工业设备的腐蚀;含氯肥对农作物和土地的毒害;氯的有机化工对水和大气危害。氯对工业、农业、环境的这三大“氯害”的综合解决将依赖于氯化学的深入研究,特别是氯平衡的研究。制约氯化物型盐湖镁锂开发的关键问题是镁锂分离,对这一体系物理化学和相化学及阳离子化学研究已做过大量工作。盐由阴阳离子组成,对体系阴离子氯进行全面研究,对这一问题的解决具有一定意义。

氯化学将对理论研究有益。如:氯对硼酸盐的形成有较大的影响,Раз-заде,пф 等发现^[4] $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (25°C) $\text{NaCl} > 5\%$ 时,溶液的平衡固相中库水硼镁不总是和多水硼镁不同时存在。在不含 NaCl 的 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25°C , 35°C , 83°C 时都没有发现库水硼镁石。库水硼镁石既不含氯也不含钠, NaCl 在这里起改性剂作用。有资料^[5]表明水溶液中的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与 Cl^- 会发生强烈相互作用,例如 $\text{NaCl}-\text{NaBO}_2$ 体系中这种作用强烈得足以形成稳

定的化合物(复盐 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{NaCl}$)在自然界中以矿物氯硼钠石形式存在于盐湖硼矿中。

2.2 “氯害”与氧氯的相似性

氧和氯的单质相似,如:室温,氯气的氧化性强于氧气(电极电势分别为 1.36V, 1.23V);较高温度下氧气的氧化性强于氯气,如早期 Deacon 法制氯气的反应式为:



氧氯的单质氧化性相近,再加上相似可代,可解释化学中的很多现象。过渡金属材料的腐蚀现象,很多情况下是氯的配位性质与空气中氧的氧化性质协同作用的结果,若仅氧化而无氯的配位作用,则会因金属表面蒙上一层氧化膜而终止腐蚀;若无氧的氧化作用只氯的配位作用,则无法将原子态的金属拉入溶液。高温时氧对氯的氧化产生氯气,在高温开发工艺中又要求设备材料有耐氯气的氧化作用,高温时氧气和氯气还可能生成易爆炸的氯氧化物,造成化工隐患。如焙烧氯化镁制氧化镁和盐酸需要设备耐盐、氧气、氯化氢、氯气及水蒸气等的腐蚀。

氯氧间相似可代使破坏作用加强的例子再如:氯气的氧化性质与氢氧根离子的强亲核取代性质的相互加强,使氯碱工业中膜损耗成为突出问题。从周期表上看,应该用比氧和氯都硬的碱“氟”将膜材料氟化,氟化后,既抵抗氯气的氧化作用,又抵抗氢氧根的强亲核性。正空穴型金属氧化物对氯酸盐分解制取氧气有较强催化性能,从微观上说,与氧氯的相似可代不无关系,角锥体的氯酸根之锥顶氯的孤对电子应该参预进攻金属氧化物的正空穴,氧氯代换可能对其微观动力学和热力学平衡的移动有重要影响。

2.3 盐湖氯化学的其它相关课题

众多资料表明:氯化锂具有强盐析效应,不但能将钾钠盐等盐析干净,而且能将共存的硫酸锂等有含氧酸根的锂盐从体系内几乎完全盐析出去;如 25°C 时氯化锂使碳酸锂的溶解度从纯水中的 1.28%降低到 0.01%,这使从氯化锂中沉淀制备碳酸锂效果较好,氯化锂和其它锂盐盐析作用这么大差异的原因应该与氯的性质有关。弄清这一点对解决锂在盐田中的进一步浓缩问题有益。针对氯在自然界只存在于水系或近水岩层,讨论为什么氯与水有这么大的亲和性,进而讨论其在实践中的作用和意义,特别是在氯化物体系天然相分离中的作用和意义。“氯害”要求我们尽可能利用盐田天然相分离技术,将氯对工业设备腐蚀问题最大限度的减轻;“氯害”也要求我们研究氯化物体系如何低成本分离,提高纯度,以氯化物形式直接较廉价销售占领市场,避开氯平衡问题。

3 开发与环保

青海盐湖区自然和资源条件提供了综合开发利用各种盐的竞争基础。柴达木盆地基础设施逐渐完善;经过 40 多年的地质勘探和开发建设,盐湖、石油等资源开发方面积累了大量的科研资料,并具备了一些较成熟开发工艺。随着国家重点扶持中西部欠发达地区战略决策的确立,大规模开发柴达木盆地将为期不远。随着深度开发,青海的资源将对人类作出比过去更大的贡献,然而资源开发只有不破坏自然界,才能有实质性贡献。

3.1 开发与环保——大气

“氯害”的综合解决将依赖于氯化学的深入研究,特别是氯平衡的研究。且要把氯对环境的污染降到最低。平衡氯是盐湖开发的关键。从环保上说,氯化物盐湖若能直接以氯化物形式分离、纯化、销售最好。因氯量巨大,对氯的危害要有充分认识。

3.1.1 臭氧与青藏高原

高海拔地方地球自转的线速度大,撕裂大气的作用强,所以青藏高原大气层薄,臭氧层也薄;象高速行驶汽车吸引路边碎纸一样,地球自转线速度大的青藏高原会吸引稳定的氯碳化物等气体,并沿自身抛甩向高空,加剧臭氧层的破坏。臭氧层破坏会增加有害紫外线到达地球的量,这将导致多种疾病,影响光合作用;减少水产资源;加速塑料、橡胶等材料的老化。青藏高原臭氧问题较严重,以上所有问题也更严重的多。这对开发青藏高原的工作者和当地居民的健康和生活大为不利。

氟利昂中,与氧同周期的氟未对臭氧构成威胁,与氧对角线位置上的氯却成了罪魁祸首。CFC 在对流层化学性质稳定,到了臭氧层发生光分解出氯原子,而破坏臭氧。因此,解决臭氧层破坏问题途径有二^[6]:在对流层使其分解;开发不含氯的代用品或 HCFC。因对流层 NO_x 和 H₂O 在光作用下生成 •OH 自由基,希望 •OH 夺取 HCFC 中的氢而分解。但 HCFC 沸点过低,与有机溶剂的亲和性低,应用面不广。“哈隆”是含溴卤代烃,灭火性能优良,对臭氧破坏作用比氯卤代烃还强。含碘卤代烃灭火性能与“哈隆”相当,在对流层完全分解,对臭氧层几乎无影响,但有很强的毒性。也不能完全替代氯溴代烃而广泛应用^[7]。也就是说,代用品存在很多不足。

3.1.2 温室效应与青藏高原

卤碳化合物还是温室气体,CFC-11 温室效力比 CO₂ 大 3400 倍,而 CFC-12 则达 7100 倍。CH₄ 也是 CO₂ 的 11 倍^[8],CH₄ 还有可能在空中与 Cl 等卤素原子化合生成卤碳化合物进入臭氧层。温室效应将造成气候变暖,固体冰融化,冰川后退,积雪也会化得更早,这将引起洪水泛滥。青藏高原是“中华水塔”,洪水泛滥对江河下游地区将是灭顶之灾,洪水泛滥对处在盆地中的柴达木开发也大为不利。如,盐浓度会被稀释到无开采价值;盐分大量溢流将造成更多的土地盐碱化。气温升高还将加剧蒸发作用,加剧青藏高原的盐渍化和沙漠化。现在众多迹象表明“中华水塔”正走向枯竭。资源开发用水是庞大的,锅炉水、冷却水、生活取暖用水等,随着淡水的枯竭,大部分资源将因巨额的长距离淡水供应逐一失去开发价值而个个“冻结”。

3.2 开发与环保——水

青藏高原是“中华水塔”,黄河长江,每年从青海带走约 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$ 水,养育江河流域约七亿人口。氯平衡和氯化工首先要保证不能污染水资源。水资源的短缺是遏制大西北发展的主要因素之一。水是我们廉价分离各种盐的最先决条件。水是如此的为化学工作者所熟悉并且是如此有价值的溶剂,以致于我们常常忘了它是多么不寻常的东西。对盐湖,我们提取盐,提取有用的化学物质。可是水也是一种并不廉价的化学物质。世界海洋含有足够使地球上每个人都可成为百万富翁那么多的金子。30 年前有人统计,美国淡水价格在 $0.13 \text{ \$}/\text{m}^3$ 上下。一

立方海里的海水中的淡水约值 10^{10} \$, 而其中的金子仅值 10^5 \$。所以在不太遥远的将来, 从咸水中提取的最重要的化学物质, 很可能就是水。

众所周知青海蒸发量大, 淡水咸化, 咸水盐化, 盐水无水化, 开采邻近区土地盐碱化、荒漠化。如, 可可西里地区的苟仁错 1990 年考察时, 湖泊面积达 23.5km^2 , 水深 1.3m 以上, 而 1998 年考察时已全部干涸。玛多县 25253km^2 的土地上, 10 多年中两千多湖泊干涸, 当地居民被迫外迁; 扎陵、鄂陵两大姊妹湖近十年来水位下降 2m 以上。近 5 年来, 青海境内的黄河来水量已减少 30%。众多迹象表明“中华水塔”正走向枯竭。迎接 1999 世界园艺博览会, 为治滇池投资 100 亿元。不久的将来治理“中华水塔”需多少亿元呢? 柴达木盆地大面积的“干盐滩”和盐湖邻近区域没有淡水, 但一般都有咸水。应该用咸水中淡化出来的淡水对盐湖和“干盐滩”进行综合开发。任水蒸发干, 不只是“竭泽而渔”, 因“鱼”太多, 无水成“炊”而致“巧妇难为无‘水’之炊”。盐湖开发要考虑如何改善开发工艺, 不耗淡水或少耗淡水?。

参考文献:

- [1] 刘同德·聚宝盆何时显灵[J]·柴达木开发研究·1999, 3, 77-78.
- [2] 徐日瑶·有色金属提取冶金手册: 镁[M]·北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [3] 徐丽君, 于银亭, 殷丽等·我国 21 世纪海水化学资源综合利用技术发展战略[J]·海湖盐与化工·1999, 28(6): 21-25.
- [4] Раз-заде, п. Ф. 等[A]·ДАНАЭр1963. 19. (1): 19-21. 引自 С. А. 71-85077(1969).
- [5] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存·三元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25°C 相关性和溶液物化性质的研究[J]·科学通报·1983, 2: 106-110.
- [6] 北野大·环境问题と化学の役割[J]·化学と工业·1998, 51(5):
- [7] 深谷治彦·オゾン層を破壊しない代替ハロこの开发[J]·化学と工业·1999, 52(2): 167-170.
- [8] Mike Hulme, Tom Wigley, 江涛·温室效应引起的气候变化以及对中国的影响[M]·CH-1196 Gland, Switzerland; (c) 1992 CRU/WWF/SMA (世界自然基金会)·

Development of Salt Lake Chloride Resoures and Environment Protection

Wu Zhi-min, WEN Xian-min

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

Abstract: This paper breifs the necessity of comprehensive development of salt lake chloride re-sources and study on chloride chemistry, analyze the issues concerning chloride related environment pro-tection and water shortage.

Keywords: Chloride, Magnesium, Development, Environment protection