

运城盐湖资源及开发利用情况

孙培霞

(南风化工集团股份有限公司, 山西 运城 044000)

摘要: 介绍了运城盐湖资源情况及开发利用情况, 并提出了综合利用的建议。
关键词: 运城盐湖; 资源; 开发
中图分类号: P618.211 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2007)02-0038-04

1 运城盐湖概况

运城盐湖位于运城盆地的东南部, 行政区划属山西省运城市。地理座标: 东经 $110^{\circ}52'46''$ ~ $111^{\circ}08'17''$; 北纬: $34^{\circ}55'00''$ ~ $35^{\circ}02'30''$ 。运城盐湖东西长 27 公里, 南北宽 3 ~ 5 公里, 盐湖呈北东—南西向带状分布, 地势低洼, 湖北岸垅岗高出湖区 20 米左右, 海拔标高 340 ~ 365 米。盐湖是一封闭的, 具有广泛排水系统的硫酸盐咸水湖泊, 湖面面积 102 平方公里。

运城市为内陆城市, 境内气候温和, 属温暖半干旱大陆性季风气候, 四季分明, 冬寒夏热, 春季多风, 年均降雨量 610 mm, 年均蒸发量 2 258.2 mm, 年均气温 13.61 $^{\circ}\text{C}$ 。

运城盐湖为一典型第四纪内陆咸水湖, 由于其特殊的成矿原因, 运城盐湖含有丰富的矿物质及微量元素。

运城盆地地处中条山前断陷带内, 地表全为新生界地层覆盖, 除中条山麓一带有粗粒物质组成的洪积扇外, 大部分以淤泥质湖相沉积为主。

运城盐湖所在地盐湖区地下水文地质构造, 属于第四纪河湖相沉积层, 二极湿陷性土

壤, 地下水为冲积湖平原孔隙水, 地下浅层水构造为中更新流, 上部为粉细砂, 水位埋深 2 ~ 4 m, 含水厚度 20 ~ 30 m, 市内呈区域性沉降漏斗, 地下水水质为 HCO-Na-Mg 型。

盐湖本身的土壤由盐土土类和沼泽土类。其盐土土类成土过程以盐渍化过程为主, 该土壤和草甸土成复域分布, 有一定的潜育化过程, 为草甸盐土亚类, 依土壤中的盐分成分, 该亚类分为硫酸盐氯化物草甸盐土和苏打硫酸盐草甸盐土两个土属; 而沼泽土土类是由于地形低洼, 地下水位高, 土壤处于长期积水或季节性积水状态下形成的, 成土过程以泥炭化可潜育化过程为主, 沼泽土依据有无附加成土过程, 分为沼泽土和盐化沼泽土两个类。

运城盆地为一“箕”状凹陷, 盆地两侧古老的变质岩、杂岩和各时代的火山岩, 遭受物理、化学和生物风化作用的破坏, 各种矿物质及微量元素随着风或水的冲刷, 搬运到盐湖中沉积下来。碎屑物中的易溶盐矿物, 被水溶蚀呈离子状态从晶格中析出, 再转入地表水或地下水, 最终汇集于湖盆内, 为盐湖提供了丰富的资源来源。

盐湖地区第四系地层为海滨环境, 地层属于海陆过渡相沉积层, 这表明自第四纪至晚更

新世的晚期, 运城盐湖曾为茫茫大海, 这也是盐湖矿物质的来源。并且区域内深大断裂比较发育, 区内沿较深断裂上升的矿泉水、热泉水, 也是盐湖矿物富集的原因。

另外, 第三纪干燥气候条件下形成的内陆盐湖相粘土岩, 常常是 Sr 、 I 、 Li 、 H_2SiO_3 、 H_2BO_3 等微量元素富集的岩层, 这些微量元素在地球化学系统化学环境条件下富集于盐湖中。

综上所述, 在有利的地质构造环境下, 海水的侵蚀, 长期缓慢沉降的半封闭一封闭盆地, 有利于矿物质的富集。长期干旱一半干旱气候, 湖水蒸发浓缩, 形成了高矿物及微量元素的富集。

2 运城盐湖资源情况

运城盐湖资源按其开采的难易成度分为: 地表资源, 浅层资源及深层资源三大类。

2.1 地表资源

地表资源是指距地面十米以上的资源, 包括卤水、白钠镁矾、矿硝、黑泥以及卤水中滋生的浮游动植物等。

2.1.1 卤水

卤水即运城盐湖的湖水, 每年靠雨水及周边地区补充。卤水中主要含有 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 四大离子, 约有 1 000 万 m^3 , 干盐含量约 300 万吨, 它是运城盐湖所有产品的孕育之母, 氯化钠、硫酸钠、硫酸镁的生产都是通过卤水配兑而实现的。

2.1.2 硝板和矿硝

硝板和矿硝是几千年产盐遗留下的杂盐。硝板的主要成份是白钠镁矾, 分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。矿硝的主要成份是硫酸钠, 分子式为 Na_2SO_4 。两者的储量约有几千万吨, 在近几十年的水硝生产中, 已将其开采利用得所剩无几。

2.1.3 黑泥

运城盐湖的黑泥是运城盆地两侧古老的变质岩、杂岩和各时代的火山岩遭受物理、化学和生物风化作用, 经上亿年的沉积积淀而成, 含有

大量的矿物质、微量元素及有机质。运城盐湖黑泥呈深黑褐色或黑青色, 内含动植物的残骸、水藻类、水草、甲壳类等, 在缺氧情况下经过多年淤积, 由于各种微生物的活动发生了复杂的物理化学变化, 由胶质物、有机物及其他分解产生的物质混合而成, 黑泥里一般不含植物残余。

1 黑泥中的矿物质及微量元素。最新研究表明, 运城盐湖黑泥含有约 13% 的水溶盐, 20 多种微量元素, 其中包括人体必备的微量元素铁、锌、铜、锰、硒、钼及碘。

2 黑泥中的有机质。最新研究表明, 运城盐湖黑泥含有约 17% 的有机质, 对人体皮肤有益的黄腐酸含量高达 4.24%。运城盐湖黑泥中有机物是由浮游动植物遗骸, 主要是植物的遗骸, 这些盐湖浮游动植物遗骸被地层淹埋后, 大量遗骸进行极缓慢的需氧氧化, 并经受微生物分泌的酶的分解和转化作用, 历经腐殖作用等一系列复杂的地球化学过程而形成和积累起来的。

3 盐湖黑泥的储量及分布。运城盐湖湖区为一新生界沉降湖盆, 沉积了一套湖相含盐岩及松散碎屑沉积物, 主要为亚粘土、砂、粘土及砾亚砂土; 岩性、厚度变化大; 产状呈水平状, 构造简单, 地表为碎屑沉积物、人工化学堆积及水体覆盖。

运城盐湖湖底黑泥主要分布在湖底 0.6 ~ 1 m 以下, 平均厚度为 10 m 左右, 运城盐湖黑泥储藏量为几亿立方米。

2.1.4 运城盐湖中的浮游动植物

运城盐湖中生长着大量浮游动植物。其中浮游动物有三大门类, 隶属于 18 个种属, 以纤毛虫类和轮虫类所占种属较多; 浮游植物计 5 门 33 属, 以硅门和绿藻门为盐湖中的主要藻体, 尤其是绿藻门的杜氏盐藻和硅门藻、裸藻门的一些单细胞藻类, 为盐湖卤虫饵料的主要来源。

2.2 浅层资源

运城盐湖的浅层资源是指在湖面以下 20 ~ 50 m 以内的资源, 主要以晶间水形式存在。晶间水是地表水通过一些溶洞渗入深层矿溶解矿体而形成。晶间水主要含氯化钠, 硫酸钠和

硫酸镁次之。相对密度约在 1.211~1.299, 氯化钠含量高达 230~260 g/L。开采形式是打卤井抽取, 每年约有 2 000 m³。

2.3 深层资源

运城盐湖深层资源是指80 m以下的资源, 分三个矿区, 即东滩矿、西滩矿和界村矿。以界村矿为主, 只要含有晶质芒硝, 晶质石盐, 泥质钙芒硝和白钠镁矾等固体矿, 储量约几千万吨。现开采的形式为连通井灌注法, 是近年来水硝生产的主要原料之一。

3 运城盐湖资源从史至今利用情况

3.1 单一提取氯化钠

运城盐湖开采利用几千年, 单一提取氯化钠的历史一直持续到解放以后的 1958 年, 共计产盐1 000多万吨。运城盐湖产盐工艺非常独特。历史上制盐过程是以湖水为原料而开始的, 但湖水的原始组成点并不在氯化钠结晶区, 而是处于硫酸钠和白钠镁矾结晶区(指 25 ℃时, 即常温下), 如图 1 所示的 a 区。结晶过程首先是析出足量的硫酸钠和白钠镁矾, 而把卤水组成点转移到氯化钠与白钠镁矾的共饱线上, 借助气温的波动和氯化钠的介稳特性, 抢先析出氯化钠。结晶过程中液相变化过程是按图 1 所示的 1→2→3→4→5 进行的。

3.2 大量开采十水硫酸钠

运城盐湖是 1958 年开始产水硝的, 当时是盐硝共产。发生这一变革的原因有: 其一是国民经济发展的需要, 芒硝是最基本的无机化工原料, 许多行业的发展离不开它; 其二是盐湖卤水的组成点在摄氏零度时落在芒硝结晶区; 其三是技术的进步, 人们不仅可以利用地表资源, 而且可以利用浅层、深层资源。1985 年, 所有的产盐池改造为产硝池, 单一大规模生产提取芒硝, 每年约提取 180 万吨水硝, 至今累计约 6 000万吨。

从运城盐湖提取水硝是以Na⁺, Mg²⁺ //

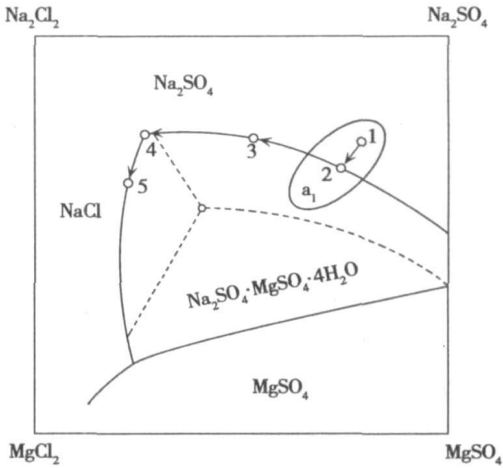


图 1 Na⁺, Mg²⁺ // SO₄²⁻, Cl⁻-H₂O 25 ℃相图
Fig 1 Phase diagram of Na⁺, Mg²⁺ // SO₄²⁻, Cl⁻-H₂O system at 25 ℃

SO₄²⁻, Cl⁻-H₂O 四元体系相图为依据的, 0 ℃的相图见图 2, 它是在 4 种离子共存的体系中有选择地提取其中一种盐, 因而必须控制卤水的组成和浓度, 它的生产过程分以下几大步骤:

3.2.1 配兑卤水

虽然盐湖卤水组成在 0 ℃时落在水硝结晶区, 即图 2 中的 b₁ 区, 但单位卤水的产量比较低。为了追求更高的单位产量, 必须使卤水组成点靠近四元相图中的 Na₂SO₄ 点, 即图 2 中的 b₂ 区。每年结晶的水硝分两种类型, 一种是卤水原本含有的硫酸钠, 一种是由硫酸镁与氯化钠反应生成的硫酸钠。硫酸镁来源于硝板, 氯化钠来源于晶间水。卤水配兑过程就是使卤水中的硫酸镁与氯化钠的比例接近化学反应计量数据。

3.2.2 卤水蒸发方法

运城盐湖提取水硝是根据水硝在不同温度时溶解度变化大的特性为依据的。借助每年冬季气温下降到摄氏零下几度, 将水硝结晶出来。结晶水硝的推动力是卤水在降温后的过饱和度。但这个度一定要控制, 浓度低, 产量小; 浓度高, 其他盐也会结晶混入水硝中, 影响水硝质量。所以, 在蒸发工序必须根据每一个池的卤水组成在相图上确定一个最佳浓度。每年的 4~10 月为卤水养殖季节, 将每一池的卤水调配

到最佳比例, 蒸发到最佳相对密度, 一般约为 1.229。

3.2.3 储卤、保卤

将养制好的卤水贮藏于储卤池, 即可防止水分蒸发导致卤水浓度过高, 又可防止雨水冲淡卤水浓度。

3.2.4 结晶水硝

每年的 12 月及下一年的元月, 为水硝结晶的最佳时期, 选择在气温最低时进行固液分离, 将水硝产出。

3.3 硫酸钠与硫酸镁共同生产

大量提取硫酸钠的结果是, 盐湖中的镁离子严重富集, 水硝生产受到威胁。到了 1990 年, 硫酸镁的混晶使水硝有几万吨镁含量超标。在困难面前, 运城盐湖又改为硫酸钠与硫酸镁共同生产。从 1992 年至今, 每年约有十万吨硫酸镁产品, 即开发了新产品, 又解决了水硝生产过程的危害。

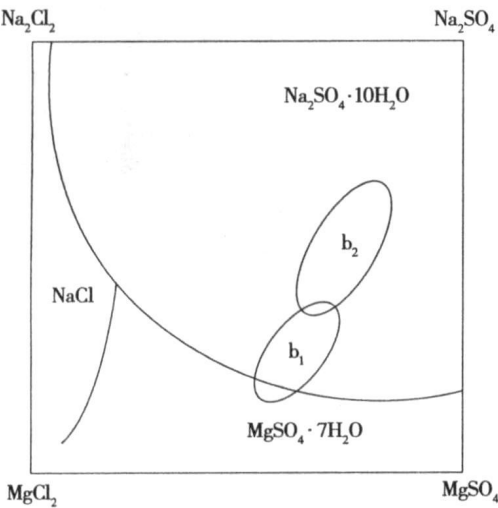


图 2 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 0°C 相图

Fig 2 Phase diagram of $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system at 0°C

3.4 卤水综合利用阶段

硫酸钠与硫酸镁共同生产, 对运城盐湖而言, 氯离子没有提取, 这样还是不平衡生产。

2000 年, 南风集团投巨资上了一套卤水综合利用装置, 利用高镁卤水中的镁离子生产氢氧化镁, 利用卤水中的氯离子生产氯化钡, 这标志着运城盐湖资源真正走向综合利用之路。随着技术的进步及人们对盐湖资源的不断重视, 盐湖资源的综合利用将越来越好。

3.5 发展旅游业

2002 年, 南风集团又在盐湖中心建了一座黑泥养生城, 开发此项目的依据是: 经研究表明, 运城盐湖黑泥可以与以色列死海黑泥相媲美, 这一项目的实施, 使盐湖资源综合利用的含义又得到拓宽和延伸。沉睡了上亿年的盐湖黑泥正在发挥着它为人们提供养生保健的作用。随着人们对健康生活的向往和日趋追求回归大自然的热潮, 运城盐湖黑泥养生城将会成为都市人放松、休闲的最佳圣地。

3.6 开发黑泥、矿物质系列化妆品

基于黑泥及矿物质能对人体起到保健作用, 南风集团设立专门资金及研究机构, 开发黑泥、矿物质系列化妆品。这标志着南风化工集团的产品又进军新的领域, 是继化工、日化、医药之后, 又有了化妆品, 黑泥化妆品将成为南风化工集团新的利润增长点。

4 结束语

运城盐湖是著名的内陆资源湖, 它历史悠久, 资源丰富。它曾经为国民经济的发展发挥过巨大作用, 也养育了一代又一代的盐湖人。在科学技术飞速发展的今天, 我们只有真正做到将其资源综合利用, 才能无愧于子孙后代。

过去我们也一直强调盐湖资源综合利用, 主要是指四离子平衡提取。如今我们所指的盐湖资源综合利用又包含新的内容, 除了四离子平衡提取外, 还要利用池底的黑泥、湖水中的盐藻开发化妆品; 利用湖水中的卤虫、虫卵发展养殖业, 只有这样才是真正意义上的盐湖资源综合利用。

(下转第 49 页)

[12] 靳治良. 硼酸镁晶须材料的合成研究—三元体系 K^{+} 、 Mg^{2+} // $B_4O_7^{2-}$ — H_2O 25 $^{\circ}C$ 相关关系的研究[D]. 北京: 中科院研究生院, 2003.

[13] Weiyu Yang, et al Polygonal single— crystal aluminum borate microtubes[J]. J Am Ceram Soc , 2005, 88(2): 485— 487.

[14] 张冰, 等. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 277— 281.

[15] T. Muthuer and M. Timucin. Phase Equilibria in the system $MgO-B_2O_3$ [J]. J. Am Ceram. Soc , 1975, 58(5— 6): 196— 197.

[16] 李玉贤, 等. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 热分解机理的研究[J]. 河南化工, 1999(12): 16— 17.

[17] 周云波. 对氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 热分解机理的探讨[J]. 文山师专学报, 1999, 1(1): 43— 46.

Preparation of $Mg_2B_2O_5$ Whisker and Preliminary Study
on Its Growth Mechanism

BIAN Shao-ju^{1,2}, LI Jie^{1,2}, NAI Xue-ying^{1,2}, LI Wu¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: $Mg_2B_2O_5$ whiskers with different morphologies and sizes were prepared by flux method with magnesium chloride hexahydrate and borax as raw materials, potassium chloride as flux. The lengths of the whiskers are in the range 30 ~ 500 μm , and diameters 0. 5 ~ 20 μm . The experimental results showed that the sintered surface whiskers were formed when $n(Mg) : n(B) = 1 : 2, 1 : 4$, and the L/D ratio of the whiskers at the bottom increased with the increase of boron proportion. It is obvious that high boron proportion plays an important role in complete growth of $Mg_2B_2O_5$ whiskers. A possible growth mechanism of SLS for the $Mg_2B_2O_5$ whiskers was proposed.

Key words: Magnesium borate; Whisker; Preparation; Higher boron proportion; SLS mechanism

(上接第 41 页)

The Exploitation and Utilization of Yuncheng Salt Lake Resources

SUN Pei-xia
(China Nafine Group International Co Ltd. , Yuncheng 044000, China)

Abstract: The Ynncheng salt lake resources and its exploitation were introduced in this paper. Suggestions for comprehensive utilization of these resources were proposed,

Key words: Salt lake of Yuncheng; Resources; Exploitation