

青海盐湖锂盐开发与环境

高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西安 710043)

摘要: 锂和锂盐到 21 世纪在能源和新材料方面具有重要的意义, 过去锂盐生产主要来自锂矿石, 今后将主要来自盐湖卤水, 我国矿石锂盐生产已面临严峻局面。青海盐湖锂、钾、镁和硼含量高, 储量大, 为迎接新能源和新材料时代的到来, 发展西部少数民族地区经济, 建议把“青海盐湖锂盐开发与环境”列为国家重点研究规划项目。

关键词: 盐湖; 锂盐; 开发

中图分类号: X37

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000) 01-0017-07

我国盐湖多、大、富、全, 开发利用历史悠久。青海盐湖资源(4 亿吨 KCl , 25 亿吨 MgCl_2 , 64 亿吨 Na_2SO_4 , 1100 万吨 B_2O_3 和 2780 万吨 LiCl) 极其丰富, 潜在价值约 17 万亿元人民币, 钾和硼产品国内需要, 硫酸钠可供应亚太地区, 锂和镁可参与全球市场竞争。柴达木盐湖是我国四大无机资源(包头稀土铁矿, 攀枝花钒钛铁矿, 甘肃金川多金属矿和青海盐湖) 之一, 受到国家高度重视, 现在, 前三者都已进入大规模工业化开发阶段。盐湖对环境气候变化极为敏感, 盐类沉积被认为是古气候的重要记录, 太阳黑子 12 年周期变化可以反映在盐沉积中。盐湖开发要比金属矿复杂困难, 涉及学科多, 从基础、应用到开发产业化, 从产品到市场, 在原国家科委“盐湖专业组”领导下, 有关部委和高校先后从事过盐湖工作, 中国科学院一直坚持盐湖研究, 到九十年代初才利用中国科学院青海盐湖研究所科研成果建成 $20 \times 10^4 \text{ t/a}$ 钾肥厂。目前, 察尔汗有 30 多个工厂生产钾肥和水氯镁石, 规模小, 产品单一粗放, 质量差, 效益低, 由于老卤排放和生活垃圾失控, 资源受到严重破坏, 持续开发受到极大影响, 这种局面, 古今中外, 绝无仅有。

1 盐湖及其化学分类和地理分布

盐湖是地球上干旱、半干旱地域表面和局部岩浆在自然营造力作用下, 成盐元素经围岩风化、淋滤并运移到特定湖盆内, 形成天然盐水体系, 在温度升高与降低和蒸发浓缩与降水稀释等作用下, 沉积成矿并形成可供利用的盐类资源的地方。简言之, 就是成盐元素正在富集成矿的湖泊, 形成盐湖需要具备: (1) 成盐元素物质来源的地质条件; (2) 封闭性湖盆的地理条件; (3) 蒸发量大于降水量的干旱、半干旱气候条件。

成盐元素包括周期表中碱金属族的 H、Li、Na、K、Rb 和 Cs；碱土金属族 Mg、Ca、Sr 和 Ba；卤族 Cl、Br 和 I；氧族的 S 和 O；及第二周期中的 B、C 和 N。把这 18 个元素称为周期表中的“门”字形主族成盐元素，根据成盐元素在周期表中的位置及其电负性，可以预见到成盐元素之间相互结合能够形成 5 种类型的盐类，即碱金属和碱土金属的氯化物型、硫酸盐型、硝酸盐型、碳酸盐型和硼酸盐型化合物，科学调查结果证明，自然界确实存在这 5 种类型的盐湖。

地球上不同地质时期都有从古盐湖中形成的盐类沉积。五大洲都发现有现代盐湖，主要分布于南、北半球，纬度在 23° — 43° 之间的干旱和半干旱荒漠地带，在美国、墨西哥、智利、阿根廷、玻利维亚、中国、印度、俄罗斯、土库曼斯坦、以色列、约旦、埃及和澳大利亚等国境内都分布有现代盐湖。

2 盐湖开发利用的经验与教训

2.1 中国运城盐湖

1 万年前古人就从解池手采新沉积氯化钠供食用。当最近一次冰期来临，湖水被稀释，表层盐沉积被消溶，给古人食用盐带来灾难，正是在这一灾难中创造出引卤晒盐工艺。卤水通过引卤沟进到天然洼地（筑埵分成 4 个池），在前两个池中日晒蒸发浓缩到饱和，到 3 号池中经日晒析出食盐，苦卤（含硫酸镁等）积存在 4 号池。最后，将苦卤放回湖中去，天长日久，引起湖表卤水化学变质。同时，由于蒸发浓缩使湖表水域缩小，被浓缩卤水首先析出的不是氯化钠而是白钠镁矾，不仅导致晒盐场地的变迁——由天然洼地迁入湖区水域的岸边，同时引起日晒工艺变革。第一步日晒蒸发浓缩；第二步结晶析出白钠镁矾存留池底；第三步日晒析出食盐。当日晒池底被白钠镁矾填高后，从远处运土加高地埵后继续使用。这样的地球化学制盐工艺，经历 2000 多年，以工艺地球化学的方式为运城盐湖留下储量达 4000 万吨的硝板矿。现在，运城盐湖仍然在硝板上沿用该工艺日晒食盐，同时利用硝板生产硫酸钠和硫酸镁产品，供应市场。

2.2 美国西尔兹盐湖

在加州发现西尔兹盐湖后，直到本世纪三十年代，Teeple J. E. 完成该盐湖碳酸盐—硼酸盐—水多组份体系相平衡研究，建成并利用三效蒸发器处理湖水，分离各种盐类。试车投产遇到严重结垢，研究结果发现，是由卤水中的微量磷酸盐在高温下与锂形成磷酸锂钠造成的。解决这一难题后，使该企业早在四十年代初就在大量生产各种盐产品的同时，生产碳酸锂，1975 年停产。八十年代初，在大盐湖卤水大规模生产硫酸钾“地球化学工艺”成功实践的影响下，在绿河天然碱矿开发生产纯碱和硼城的硼砂矿开发生产硼砂产品的威胁下，西尔兹盐湖开发不得不进行巨大变革以适应市场竞争。由于湖表卤水干枯，不得不转向直接开采晶间卤水或水溶开采湖底盐沉积，采用大规模太阳池日晒浓缩卤水，建成能够适应市场变化，根据销售计划进行生产的大规模、多品种（250 万吨 Na_2CO_3 ，总量达 350 万吨的硫酸钾和硼砂等盐产品）的综合利用企业，同时拥有美国唯一的燃烧煤而无 CO_2 排空的供热发电厂，烟道 CO_2 全部被回收利用（表 1）。

表 1 美国 Searles Lake 盐业发展阶段

Table 1 Development stages of salt industry in the U·S·Searles Lake

时间	开发方式	产 品 (t)					备 注	
公元		1	2	3	4	5	总吨位	变 革 原 因
1863		Borax	Na ₂ CO ₃	KCl	Na ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃		发现 Searles 湖
1874	Searles 湖泥 作坊加工	10					10	不到一年
1908	Calif· Trona 天然碱	50					n × 10	不到一年
1913	Am· Trone 蒸发器处理湖水	50					n × 10	德国控制钾盐
I 战期	蒸发卤水相分离	5	n × 10 ²				n × 10 ²	研究盐湖卤水体系
1919	速冷结晶 KCl 过饱和溶液结晶硼砂	50	2000				2 × 10 ³	研究盐湖卤水体系
1926	Am· Potash Chemical 速冷结晶 KCl 过饱和溶液结晶硼砂	150	5000				5 × 10 ³	研究结晶分离工程
1938	三效蒸发相分离 燃油供热代 CO ₂						n × 10 ³	解决蒸发器结垢
1953	三效蒸发相分离 燃油供热代 CO ₂	3 × 10 ⁴	6 × 10 ⁴	30 × 10 ⁴	26 × 10 ⁴	750	6.5 × 10 ⁵	蒸发器结晶器相分离
70 年代	Am· Kerr - Mcgee 太阳池浓缩卤水燃烧 发电、供电、CO ₂	20 × 10 ⁴	140 × 10 ⁴	30 × 10 ⁴	50 × 10 ⁴			碳酸锂停产
1989	Am· Kerr - Mcgee 太阳池浓缩卤水燃烧 发电、供电、CO ₂	25 × 10 ⁴	230 × 10 ⁴	30 × 10 ⁴	55 × 10 ⁴			无排放, 低能耗 适应市场, 绿色 工艺

2.3 青海察尔汗盐湖

1957 年柳大纲学部委员领导中国科学院盐湖科学调查队在察尔汗发现光卤石,次年帮助建立察尔汗钾肥厂,采用沟槽日晒光卤石,加水分解生产近百吨钾肥(50%KCl)。六十年代采用中国科学院青海盐湖研究所科研成果浮选氯化钾,使钾肥质量提高到 85%以上的 KCl,产量增加一个数量级。七十年代采用盐湖所成果,土质隔离性盐田替代沟槽日晒光卤石,产量猛增并达到万吨级规模。八十年代为配合察尔汗钾肥厂一期工程(年产 20 万吨钾肥)建设,国家在“七五”期间设立“察尔汗钾肥生产与镁锂硼综合利用”重大科技项目。到 1992 年采用该所成果深水盐田日晒光卤石,加水分解浮选氯化钾工艺建成并已正式投产(察尔汗钾肥生产发展概况见图 1),该厂目前有职工 3 千多人,是国外同规模企业的二十倍,采卤缺乏严格监控,日晒过程仍采用古老的旧式操作(目前察尔汗盐湖已有 30 多家企业,规模小,产品单一,质量差,经济效益低。由于老卤排放和生活垃圾失控,严重影响资源的可持续开发。

3 盐湖企业大规模生产活动中的灾害学问题

正如前面所述山西运城盐湖开发的经验与教训中提到,在几千年制盐过程中的每一次重大变革,都是古人在与自然灾害进行长期不自觉斗争中被动的自然实践结果。盐湖在开发生产活动规模小时间短的情况下,灾害问题往往不被重视。反之,在大规模长时间的生产活动中每次灾害造成的损失严重,教训深刻,下面是已经发生过的几个值得注意的盐湖灾害。

察尔汗达布逊湖东北湾 1962 年发现大量新沉积光卤石,化工部决定开采这里的光卤石生产氯化钾。几经考察论证,最后决定建设年产 10 万吨钾肥厂。不料,1967 年一场大水把这里的光卤石消溶殆尽,不得不考虑采用现在的方案建设年产 20 万吨钾肥厂。

美国大盐湖矿物和化学品公司 1972 年建成超过 40km^2 的日晒场,生产钾混盐和大量水硝,犹他州立大学大盐湖监控中心提前 1 年半予报 1986 年洪水灾害,州政府曾采取特种防洪减灾措施,该公司日晒场仍受到洪水的破坏,停产 2 年半。

前苏联卡拉博尔兹海湾,在开发盐资源过程中,竟不顾原苏联科学院柯尔纳可夫普通和无机化学研究所(长期坚持这一资源基础和应用基础研究)的正式警告,1980 年在天然供水渠道上筑坝拦截里海海水,湾内卤水迅速干枯,造成周边牧区草场的严重盐碱化,环境受到严重污染,大批牲畜死亡。1984 年不得不炸掉堤坝,恢复原有自然条件。

综上所述,在青海盐湖大规模开发中,从工厂场地选址,设施建设,到生产持续运行,都应当考虑与盐湖灾害有关的问题,尤其在大规模生产过程中应该进行跟踪研究。

4 世界锂盐市场与资源开发

锂是最轻的金属。锂化合物在 1817 年被发现后的 100 年间,几乎没有商业用途。本世纪初锂开始用于碱基蓄电池中的组份,二战期间 LiH 在军事上作氢气来源,美国每年锂盐产量达到 2000t LCE(折合碳酸锂)。五十年代,由于制造氢弹的需要,西方世界在 1960 年左右每年生产近

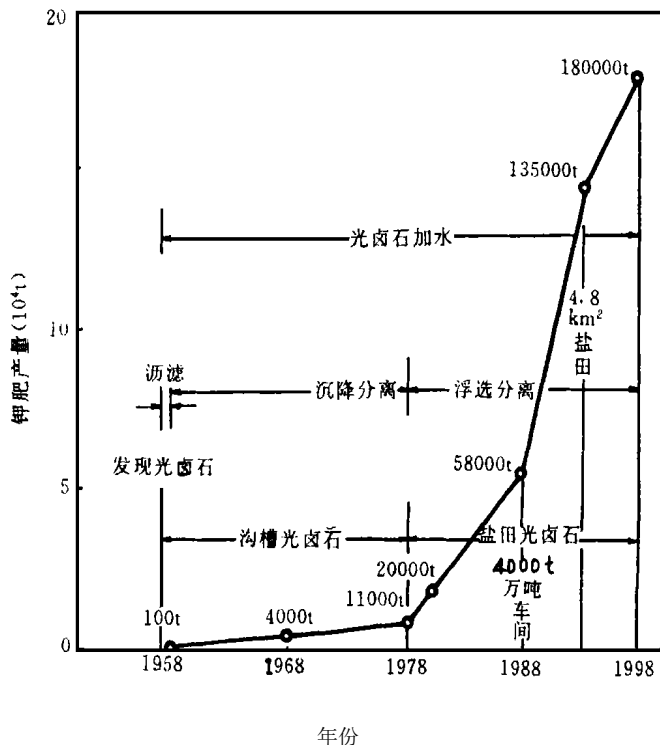


图 1 察尔汗盐湖钾肥产业发展概况

Fig. 1 Development of potassium salts industry in Chaerhan Lake

万吨碳酸锂。此后,由于铝电解槽中加入碳酸锂能够降低操作温度,提高熔盐电导率,节省电能,提高产量,延长电极使用寿命,减少 HF 挥发污染环境,据福特公司估计,1996 年西方世界销售 5.5t LCE,中国与俄罗斯可能不到 15000t LCE,主要用于玻璃、陶瓷、电解铝、低温润滑脂、合成橡胶和其它化工生产过程,空调,钎焊,锂电池和生产各种化学制品等。

锂的电化学当量大($3.86\text{A}\cdot\text{h/g}$),锂电池的电压是锰和汞电池的 1 倍,能量密度是锰电池的 5—18 倍,放电时电位变化小,可以长期保存,对人体无害,可以在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中使用。大容量锂电池研究一旦突破,21 世纪可控核聚变发电研究倘若能实现工业化(仅日本每年就需要 5—7 万吨 LCE),可以预料锂盐的需求将会猛增。

锂盐生产和销售每年平均增长 5—6%,市场价格一直维持上涨势头。到 1997 年 6 月以前,西方市场的 Li_2CO_3 售价 $0.38\text{--}4.51\text{ } \$/\text{kg}$ 。1998 年初,我国碳酸锂售价达 $3.2\text{--}3.5\text{ 万元/t}$ 。

西方世界锂资源估计储量约 $1100\times 10^4\text{t}$,其中矿石锂储量约 $170\times 10^4\text{t Li}_2\text{O}$ 。过去锂盐生产主要开采锂辉石和透锂长石,经粉碎、研磨、选矿后所得精矿与石灰石混合,高温焙烧、浸取、蒸发和结晶生产碳酸锂或硫酸锂。以 1996 年计,Gwalia Austrilia 生产 $15\times 10^4\text{t}$ 吨锂辉石,销售 70000t 吨;Pegmatites Portugal 生产 22000t 锂辉石,售出 20000t;Bikita Zuinbabare 生产 42000t 锂辉石,出售 26800t;Braxil/Nanibia 生产并售出 2000t 吨透锂长石。少量锂精矿石直接用于特种玻璃和陶瓷的生产,地热水和盐湖卤水锂盐储量估计约 $1000\times 10^4\text{t LiCl}$ 。其中包括 Searl's 盐湖卤水(1938 年以后生产碳酸锂,1975 年停产)犹他州大盐湖卤水,加州地热水,中东死海水和玻利维亚 Uyuni 盐湖卤水都尚未开发;内华达州银峰地下卤水,智利 Atacama 盐湖卤水,阿根廷 Hombre Muerto 盐湖卤水都正进行开发。

美国 1938 年以后从西尔兹湖水分离磷酸锂钠浓缩物生产碳酸锂,1975 年停产。福特公司六十年代末成功地利用银峰地下卤水,采用太阳池蒸发浓缩,分步沉淀法每年生产 5000t 碳酸锂,1982 年开始与智利开发公司(CORFO)公司组建 Cyprus 公司,着手研究开发 Atacama 盐湖,1986 年建成年产 50000t KCl,5000t 碳酸锂工厂,福特关闭了美国国内锂辉石矿山,同时,CORFO 公司与 AMAX 公司在该盐湖上又组建 MINSAL 公司,1997 年建成年产 18000t 碳酸锂, $20\times 10^4\text{t}$ 氯化钾, $25\times 10^4\text{t}$ 硫酸钾,16000t 硼酸,总投资 2.5 亿美元。到 2000 年智利将取代美国成为世界上最大的锂盐生产国。

在此期间,在南美安低斯高原上的阿根廷一侧,美国锂公司早就在 Hombre Muerto 盐湖上进行盐湖锂盐的开发研究。并在 1997 年建成年产 20000t 碳酸锂工厂,同时以 $1.7\text{ } \$/\text{kg}$ 碳酸锂的低价进行销售。这就是说,由于盐湖锂盐成本低,将迫使锂矿石加工生产锂盐的车间关闭,只能保留直接用于生产玻璃、陶瓷等的一小部分锂精矿石的生产。

解放后,新疆从阿尔泰开采锂辉石,精矿运到乌鲁木齐新疆有色冶炼厂加工,每年生产 3500t 碳酸锂。几年前矿源枯竭,从西澳 Perth 进口锂辉石维持生产。四川射洪锂盐有限公司 1996 年开采锂辉石矿生产 2000t 碳酸锂,1997 年 3000t。宜春铌钽盐厂每年利用锂辉石生产 3000t 碳酸锂。

我国 1995 年消耗 5150t 碳酸锂,其中用于玻璃和陶瓷占 25.5%,润滑脂 15.5%,电解生产金属铝占 21.3%,空调占 13.6%,其它 24.4%,出口 2000t 碳酸锂。

我国地下卤水和盐湖卤水资源估计远景储量达数千万吨 LiCl 。盐湖锂主要赋存于卤水中,分布在青藏高原,地下卤水锂资源主要分布在我国中南和西南诸省。1958 年以后,自贡化工厂从

制盐苦卤中使用分步沉淀法每年生产近百吨碳酸锂,八十年代已停产。青海省柴达木盆地盐湖是卤水锂资源比较集中的地区,估计现有储量达 $2781 \times 10^4 \text{ t LiCl}$, 其中台吉乃尔湖(包括一里坪盐湖)区卤水锂储量高达 $500 \times 10^4 \text{ t LiCl}$ 。东台吉乃尔盐湖卤水含 3.2 g/L LiCl , 镁与锂的比值达到 40, 而美国银峰卤水中该值为 2.0, 智利 Actacama 盐湖(Cyprus 开采区)卤水中为 6, 这就给锂盐的分离提取带来了极大困难。

考虑到世界锂盐生产已由锂矿石转向盐湖卤水。1997 年 7 月以后,世界碳酸锂市场售价降低 40%。我国矿石锂盐生产面临严峻局面。为发展我国西部民族地区经济,辐射西藏盐湖锂盐开发,建议国家科学技术部为配合 2010 年在青海盐湖上建成万吨级锂盐的大规模现代化盐湖综合企业,将“青海盐湖锂盐开发与环境”列入国家重点研究规划项目。

5 青海盐湖锂盐开发方案

5.1 总目标

为在台吉乃尔(含一里坪)盐湖上建设年产万吨级锂盐综合企业提供无排放,无污染,能耗低的工艺技术方案设计依据,为产品高值化,提高资源开发利用经济效益做好科学技术研究工作。

5.2 总体技术方案

考虑到该盐湖卤水组成复杂,主要含 Li、Na、K、Mg 的氯化物,硫酸盐和硼酸盐。镁和锂的含量高,比值大,海拔高,温差大,一年只有两季。夏季蒸发量大,冬季严寒,夏季卤水日晒浓缩过程中出现硫酸锂共结溶解度现象。浓缩卤水中锂盐只能达到 $2.5\% \text{ LiCl}$, 很难进一步提高,给锂盐的分离提取带来困难。针对青海盐湖提锂,先后进行过分步沉淀,有机离子交换,无机离子交换,特种离子交换,铝酸盐共沉淀,高温焙烧,相分离和有机溶剂萃取法等研究。结合高原特点,总结过去,展望未来,提出下述方案:由三部分组成,第一部分盐湖原地工艺,发展太阳能相分离技术,利用软钾镁矾生产硫酸钾,突破一般日晒工艺中 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共结作用的制约,生产 $6-8\% \text{ LiCl}$ 和硼酸镁、氯化镁共饱和卤水;第二部分水热工艺,在对盐卤硼酸盐盐水体体系全相图研究的基础上,利用当地天然气作为燃料,将上述浓缩卤水进行处理,生成硼酸镁,易于加工,便于储运;第三部分盐析萃取工艺,把盐析剂引入 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系,并对气-液-固相平衡进行研究,在此基础上开创盐析水氯镁石,分离提取锂盐的创新工艺,为此需要进行以下四方面研究。

(1) 锂资源的地质和环境科学调查与研究

晶间卤水和湖表卤水资源静储量和开采动储量的地质勘探,盐类富集与成矿规律,尤其是物理化学稀释成盐规律,采卤、供卤工艺和工程实验,水动态和水化学研究,太阳池日晒场工程地质调查和工程实验,湖区环境和气象资料的收集、处理与研究。盐湖开发人文活动对资源环境影响与灾害学的研究。

(2) 锂盐综合开发新工艺、新技术的基础与应用研究

太阳池技术及其在盐类相分离、储能低温供热和盐卤生物工程等方面的应用,青海盐湖硼锂多组份体系热力学平衡(态)和非平衡(态)溶解度相图,浓盐溶液结构化学与盐湖化学模型,以及盐卤硼酸盐分离新方法与新技术研究。在完成盐析剂- $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系气-液-固相平衡研究基础上,进行盐析萃取锂盐的新工艺新技术研究。

(3) 盐湖卤水生产锂盐、硫酸钾、硼酸与水氯镁石示范性开发区建设和中间试验

在进行年产 100t 锂盐与相应数量的硫酸钾、硼酸和水氯镁石中试可行性研究基础上,设计并建造太阳池日晒场,100t 锂盐和相应的硫酸钾、硼酸和水氯镁石中试车间,并完成生产示范性中间试验,略加扩大可自行维持。

(4) 盐湖产品高值化专用化学品的研究

在进行水氯镁石脱水新工艺研究基础上,进行电解金属镁用无水氯化镁中试,开展锂电池专用化学品与新材料研究的同时进行无机晶须材料(四硼酸十八铝,纤维硼镁石与卤氧镁)的研制及其应用研究,进行高纯碳酸锂和金属锂制备新方法研究。

参考文献

- 1 Gao Shiyang, Chen Jingqing, Zheng Mianping. Advance in Science of China[J]. Chemistry. 1992, 4:163-201.
- 2 J.E.Teele. Industrial development of the Searle's lake brine[M]. New Yoke:1929.
- 3 Guillermo Chong Diaz. Lecture Notes in Earth Sciences: Vol. 17[C]. Springer-verlag Berlin Heidelberg: 1988, 137-151.
- 4 New Lithium Frontier in Chile[J]. FOOTE PRINTS. 1984, 47(1): 2-14.
- 5 Perter Harben, George Edwards. Industrial Minerals[M]. 1997, 43-48.
- 6 ARGENTINA. FEC lithium project gathers pace[J]. Industrial Minerals. 1995, (12):8

Exploitation of Lithium in Salt Lakes and Environment

GAO Shiyang

(Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xian⁷¹⁰⁰⁴³)

Abstract: Lithium and lithium Salts will gain much importance in the fields of energy and new material science. In passed years, lithium salts were produced mainly from lithium-containing minerals. But at the beginning of 21th Century, they will primarily come from salt lake brines, some brines in the salt lakes of chaidamu Basin, Qinghai province, have huge amount of lithium with a high content and other salts as well. In order to help develop our western economy, it is suggested that the exploitation of lithium in salt lakes and the relevant environmental protection be listed as a major national research project.

Keywords: Salt Lake, Lithium, Exploitation, Environment.