

硼酸与硫酸镁分离研究^{*}

唐润英 崔荣旦 王国莲

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 利用特效选择性 564[#]树脂成功地从含硼酸和硫酸镁母液中分离出硼酸。其总回收率达 91.0%, 硼酸产品纯度达 99.5% 以上, 同时也制得了纯度达 99.7% 以上的硫酸镁产品。

关键词 树脂 吸附 分离方法 硼酸

前 言

国内硫酸法分解硼镁矿生产硼酸后的母液一般含有硼酸 4% 左右, 硫酸镁 20% 左右。每产 1 吨硼酸排弃 8 吨母液, 因为硫酸镁近饱和, 该母液难以在加工流程中循环使用, 排出母液不但浪费硼资源, 也造成环境污染。生产一吨硼酸理论上可回收 320kg 硼酸和 1600kg 硫酸镁。

前人曾提出的盐析法, 多温冷却法, 冷冻法和沉淀法等^[1]均难满意地达到硼镁分离的目的。本试验采用 564[#]高效选择性吸附树脂^[2], 从该母液中有效而经济地回收硼和镁, 解决了硼镁分离难题。提供了硼酸和硫酸镁分离的新途径。

工艺条件试验

1. 试验原料及试剂

原料为青海化工厂生产硼酸后的母液, 其组成(mol/L)为:

H ⁺	0.02452	Na ⁺	0.0094	K ⁺	0.00162	Mg ²⁺	1.659
Cl ⁻	0.00711	SO ₄ ²⁻	1.590	H ₃ BO ₃	0.5567	比重	1.193/15℃

所用试剂均为化学纯或分析纯。

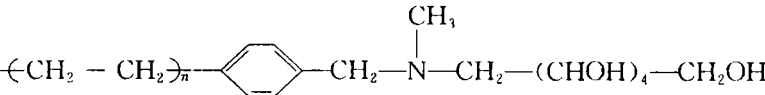
2. 分析方法

钠、钾用蔡司三型火焰光度计测定; 分析硼用甘露醇容量法^[3]; 氯根用硝酸汞容量法; 硫酸根用钡沉淀 EDTA 反滴法; 钙、镁用 EDTA 容量法; 酸用碱容量法; 比重用密度计测定。

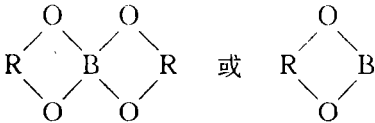
* 中国科学院兰州分院择优基金资助项目

3. 工艺原理

564[#]树脂基本结构为：



这种多羟基化合物能同硼酸反应生成可逆硼醇络合物：



硼以硼醇络合物形式固定在树脂上，而其他成份不反应被排出。再用强酸离解硼醇络合物得到硼酸。由于树脂含有胺基，所以用酸解析时，每个胺基得到一个质子，在进行下一周期工作以前，必须把胺基上的质子用碱中和，恢复自由胺基的形式，以恢复对硼的交换吸附能力^[4]。

4. 试验方法及工艺流程

4.1 滤清原料液：

采用抽滤法滤去原料液中的析出物，混匀后待用。

4.2 树脂预处理：

购来的干树脂加水使其膨胀后，用 0.5mol/L 硫酸处理，水洗去酸，再用 1mol/L 氢氧化钠浸泡，水洗去碱，如此处理三次，水洗到中性待用。

4.3 树脂装柱：

试验用两根相同的玻璃管，其内径为 27mm，长为 600mm，下端填上玻璃毛后，每根装入 290ml 处理好的湿树脂，填充树脂高度为 530mm，两根串联后使用。

4.4 树脂吸附硼酸：

将待分离的溶液以一定速度流过 564[#]树脂交换柱，溶液中的硼被吸附在树脂上，其它不能交换或交换能力弱的离子，如硫酸镁随溶液流出，接着用水洗去交换柱中残留的溶液后，再用适当浓度的洗脱剂洗脱硼，收集洗脱液以回收硼酸，最后用碱将树脂再生后待用。

工艺流程

采用特效选择性 564[#]树脂分离硼镁，其技术路线如下：

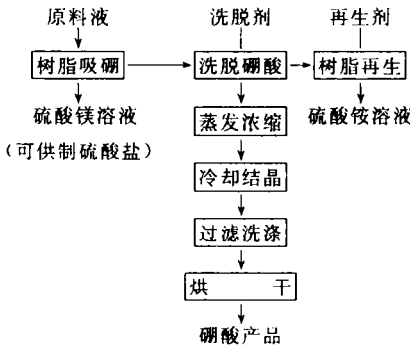


图 1. 硼酸与硫酸镁分离工艺流程示意图

当离子交换反应进行一定程度后,交换后逐渐向交换柱下部移动,当交换区下端到达柱底时,硼离子就会穿漏。

以流出液中硼酸浓度对流出液的累计体积作图,可得如图 2 的 S 型曲线,当在流出液中发现硼酸浓度明显增加时,说明交换区的下限已到达树脂层的底部,这和图中 500ml 点对应,该点称穿漏点,到硼酸浓度接近等于料液中硼酸浓度时,树脂已完全被饱和。

交换反应之前,预先测定柱内树脂层空隙中的空白水的体积,这对交换过程中的定量分析很重要。

单柱操作中,流入 500ml 原料液之后即达穿漏点,此时的硼酸吸附率为 97.8%,穿漏容量达 58.03mg 硼酸/ml 湿树脂,而树脂的饱和吸附容量可达 69.66mg 硼酸/ml 湿树脂。

4.5 水洗镁

当交换柱的树脂饱和之后,在洗脱硼之前,进行水洗,以除去残存于树脂柱内的的料液。当然,洗涤时也会使吸附在树脂上的少量硼酸被洗下。因此,水洗条件的选择既要达到洗杂质的目的,又要尽可能少地洗下硼酸。

本工艺中,水洗流速应与进料流速相同,水洗量大致控制为 1 倍树脂体积,试验结果列于表 2。

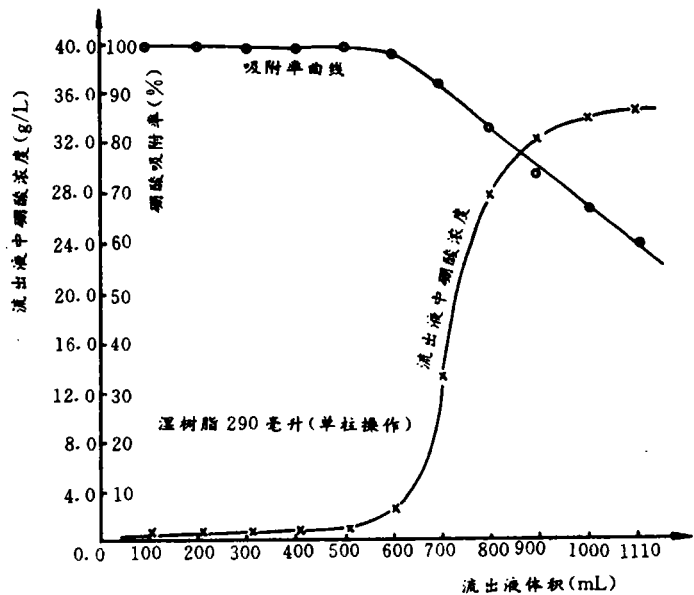


图 2. 硼酸吸附曲线

表 2. 水洗时镁离子浓度变化数据

项 目 No.	镁 离 子 浓 度 (mol / L)			
	100	200	300	400
2	1.260	0.2679	0.03571	0.007959
3	1.315	0.3393	0.04438	0.007551
4	1.392	0.3900	0.05153	0.009796
6	1.331	0.3871	0.06378	0.007653
7	1.403	0.3510	0.02704	0.004082
9	1.443	0.3546	0.02398	0.002557
10	1.439	0.3306	0.03163	0.002044

从表 2 可看出,吸附硼后的 290ml 饱和树脂,用 200—300ml 水洗后,几乎可以把树脂中的所有镁洗下来。

4.6 洗脱硼酸

洗脱硼酸是基于洗脱剂与树脂的亲合力大于硼与树脂的亲合力,使原有的交换反应逆向

进行。选择适当的洗脱剂和浓度以及洗脱流速等是能否洗脱完全的关键。以前的试验结果告诉我们,SO₄²⁻的亲合力大体相当于 Cl⁻,因此硫酸洗脱剂的洗涤效果和盐酸相似,从经济上考虑,本工艺采用硫酸作洗脱剂,分别用 1.0mol/L、1.4mol/L、2.0mol/L 硫酸进行洗脱试验,结果如图 3。

图 3 所示,硫酸洗脱剂的浓度分别为 1.0mol/L、1.4mol/L、2.0mol/L 时,用量均为 1000ml。1.0mol/L 硫酸洗脱时,硼酸洗脱率为 93.1%,1.4mol/L 和 2.0mol/L 硫酸洗脱时,硼酸洗脱率均达 97.0%以上,而且其洗脱曲线不拖长,因此硫酸浓度以选 1.4—2.0mol/L 为宜。

为了提高洗脱液硼酸浓度,将两根玻璃交换柱串联(树脂总体积为 2×290ml)进行吸附和洗脱试验。在流速为 6.94—7.59ml/min 下,通入含硼酸 34.4g/l 的 1000ml 原料液,硼酸吸附率约达 99.0%。经水洗后树脂中含硼酸量 32.8—33.5 克,分别用 2.098mol/L、2.672mol/L 硫酸 1000ml 洗脱,然后再用 1000ml 水洗涤,其洗脱曲线见图 4。

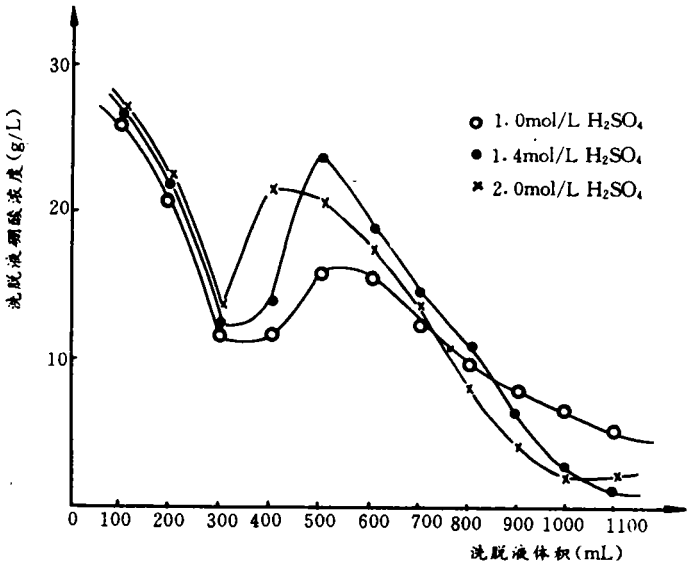


图 3. 硼酸洗脱曲线

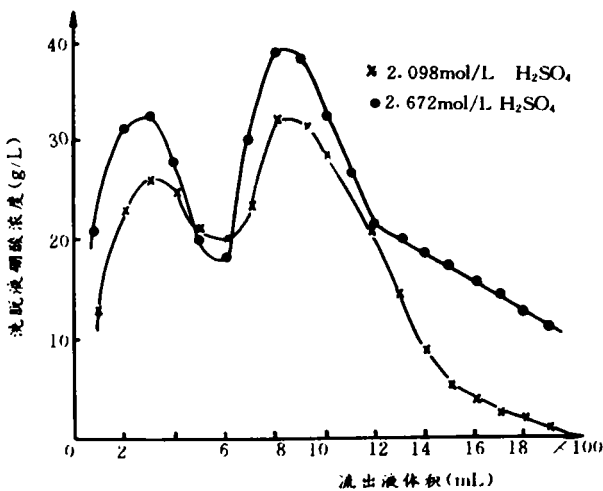


图 4. 不同浓度硫酸洗脱剂的洗脱曲线

从图 4 可见,双柱串联后洗脱液硼酸浓度比单柱操作有明显的提高,但出现了两个洗脱峰,这可能是洗脱开始阶段,由于洗脱剂的浓度被树脂中的水稀释而变低,这样在低酸度下,硼酸的洗脱和吸附会在同时进行,至酸度达到一定程度后才进行洗脱反应。

关于洗脱剂的用量,实验表明硫酸洗脱剂用量远远超过了实际消耗的硫酸量,结果见表 4。降低硫酸洗剂的用量是深入研究的重点问题。

表 4. 硫酸洗脱剂的实际消耗量

编 号	洗 脱 剂 用 量			洗脱液中	实际消耗
	硫酸浓度 (mol/L)	体 积 (ml)	硫酸量 (摩尔数)	硫酸量 (摩尔数)	硫酸量 (摩尔数)
12	1.390	700	0.9730	0.6630	0.3100
13	2.068	700	1.448	1.126	0.3220
14	1.3834	700	0.9684	0.6638	0.3046
15	2.042	700	1.429	1.112	0.3170
16	1.3922	1400	1.949	1.331	0.6180
17	2.098	1000	2.098	1.455	0.6430

4.7 树脂再生

564# 树脂经洗脱及洗酸之后,还必须用碱将胺基上的质子中和,以恢复自由胺基的形式和对硼酸的交换吸附能力。

以前的试验证实,氢氧化钠和氨水均是良好的再生剂,从经济上考虑,本工艺采用 1.0mol/L 的氨水作再生剂,并做了再生剂用量对硼酸吸附率的影响试验,结果见表 5。

表 5. 再生剂用量对硼酸吸附率的影响

再生剂用量(ml)	硼酸吸附率(%)
200	98.3
150	98.0
100	93.0

从表 5 看出,290ml 树脂,用 1.0mol/L 氨水 150—200ml 再生较为适宜。再生剂通过树脂后,流出液呈微酸性,说明再生剂得到了最大限度的利用。树脂的再生过程是 OH⁻和 SO₄²⁻的交换过程。因此再生的流出液即是较纯的硫酸铵溶液,其可用作肥料或回收利用,是增加经济效益的有效途径。

工艺流程试验

在上述研究的基础上进行全流程循环试验。

1. 吸附和洗脱试验

试验是在串联的双柱中进行的。表 6 和表 7 为 10 次流程循环试验结果。由结果可见,流入原料液 900ml,硼酸吸附率为 98.8%,硼酸洗脱率为 89.3%,洗脱液硼酸浓度为 27.34g/l。可将原料液中 96.8%的硫酸镁除去。经平衡后,第 6 次至第 10 次的吸附——洗脱段硼酸平均收率达 92.3%。

表 6. 树脂吸附硼酸试验结果
(原料液:H₃BO₃ 34.4g/l,900ml)

编 号	流速 (ml/min)	吸 附 流 出 液			硼 酸 量		吸附率 (%)
		体积 (ml)	[H ₃ BO ₃] (g/l)	[Mg ²⁺] (mol/L)	流出液 (g)	吸附量 (g)	
1	6.33	1150	0.3163	1.327	0.36	30.60	98.8
2	5.96	1150	0.2981	1.250	0.34	30.62	98.9
3	6.52	1150	0.3325	1.276	0.38	30.58	98.8
4	6.07	1150	0.1369	1.276	0.16	30.80	99.5
5	6.50	1150	0.3224	1.270	0.37	30.59	98.8
6	6.09	1150	0.2859	1.336	0.33	30.63	98.9
7	5.87	1150	0.3528	1.281	0.41	30.55	98.7
8	5.50	1150	0.2616	1.299	0.30	30.66	99.0
9	5.39	1150	0.3041	1.325	0.35	30.61	98.9
10	5.50	1115	0.5110	1.389	0.59	30.37	98.1
平均	5.97	1150	0.3122	1.303	0.36	30.60	98.8

注:硼酸吸附率= $\frac{\text{原料液中硼酸量}-\text{吸附流出液中硼酸量}}{\text{原料液中硼酸量}}\times 100\%$

表 7. 硫酸洗脱硼酸试验结果
(硫酸洗脱剂用量 1000ml,洗脱液体积 1000ml)

编 号	流速 (ml/min)	洗脱剂 [H ₂ SO ₄] (mol/L)	洗 脱 液			除镁率 (%)	洗脱率 (%)	硼酸收率 (%)
			[H ₃ BO ₃] (g/l)	[Mg ²⁺] (mol/L)	[H ₂ SO ₄] (mol/L)			
1	5.26	1.8948	24.03	0.03622	0.1741	97.6	78.5	77.6
2	5.14	1.8594	25.24	0.05714	0.2362	96.1	82.4	81.5
3	4.32	1.8190	26.24	0.05512	0.2636	96.2	85.5	84.8
4	4.79	1.8280	27.26	0.02578	0.1758	98.3	86.5	88.0
5	4.82	1.8692	27.75	0.05357	0.2332	96.4	90.7	89.6
6	4.38	1.8160	28.10	0.05694	0.1894	96.2	91.7	90.8
7	4.59	1.9262	27.92	0.05510	0.2695	96.3	91.4	90.2
8	4.52	1.8634	28.22	0.05459	0.3306	96.3	92.0	91.1
9	4.41	1.8298	30.17	0.03265	0.3374	97.8	98.6	97.4
10	4.38	1.8938	28.44	0.05204	0.2508	96.5	93.6	91.9
平均	4.66	1.8600	27.34	0.04802	0.2458	96.8	89.3	88.3

注:除镁率= $\frac{\text{原料液中镁含量}-\text{洗脱液中镁含量}}{\text{原料液中镁含量}}\times 100\%$
洗脱率= $\frac{\text{洗脱液中硼酸含量}}{\text{树脂吸附硼酸量}}\times 100\%$
此处硼酸收率指吸附—洗脱段的硼酸收率.硼酸收率=吸附率×洗脱率×100%

硼酸收率受吸附时原料液流速及脱时洗脱液流速的影响较大,且将低硼酸浓度洗脱液循环使用,故硼酸收率逐步提高。

2. 从洗脱液中回收硼酸试验

用硫酸洗脱含硼树脂后所获得的洗脱液的组成(mol/L)为:

H₃BO₃ 0.4619 H⁺ 0.2598 Mg²⁺ 0.04184 Fe²⁺ 0.002755
Cl⁻ 0.001871 SO₄²⁻ 0.1143 比重 1.012/15℃

将洗脱液蒸发浓缩,冷却结晶,析出的硼酸过滤洗涤后,在60℃下烘干至恒重,得到白色硼酸产品。

表8的试验结果表明,硼酸的总收率可达91.0%。纯度为99.7%以上,杂质含量均符合国标工业一级品的标准,见表9。

表 8. 从洗脱液中回收硼酸的试验结果
(洗脱液:0.4619mol/L H₂BO₃ 3×2000ml)

编号	洗脱液重 (g)	硼酸产品量 (g)	本工序收率 (%)	总收率 (%)
B-1	2024	45.0	78.8	72.7
B-2	2288	58.0	101.5	93.7
B-3	2243	66.0	115.6	106.6
平均	2185	56.3	98.6	91.0

因将母液循环使用,收率大大提高。

本工序收率 = $\frac{\text{硼酸产品重}}{2000\text{ml 洗脱液中硼酸含量}} \times 100\%$
总收率 = 吸附率 × 洗脱率 × 本工序收率 × 100%

表 9. 硼酸产品分析结果

编 号	H ₃ BO ₃ (%)	Fe ³⁺ (%)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	水不溶物 (%)
国标一级品	≥99.5	<0.003	<0.01	<0.1	<0.05
B-1	99.8	0.0006	0.001	0.01	0.002
B-2	99.7	0.0016	0.004	0.03	0.008
B-3	99.7	0.0019	0.002	0.02	0.007

3. 从吸硼流出液回收硫酸镁试验

吸附硼酸后的流出液中主成分是硫酸镁(154g/l),其他杂质很少(硼酸 0.1217g/l),可作为制备硫酸钾或其他硫酸盐的原料。

本研究探讨了无水硫酸镁产品的制备,将吸硼后流出液(1.5l)适当地蒸发浓缩后冷却结晶,析出七水硫酸镁,过滤洗涤。根据硫酸镁—水相图确定七水硫酸镁的脱水温度为 350℃,在马弗炉中脱水得到无水硫酸镁产品,试验结果列于表 10。

表 10. 从吸硼后流出液中回收硫酸镁试验结果
(吸硼后流出液:154g/l Mg_2SO_4 4×1500ml)

编号	流出液重 (g)	Mg_2SO_4 产品量 (g)	本工序收率 (%)	总收率 (%)	产品纯度 (%)
1	1703	126.7	54.8	53.0	99.9
2	2117	208.3	90.2	87.3	99.7
3	2053	234.3	101.4	98.2	99.6
4	2156	197.9	85.7	83.0	99.6
平均	2007	191.8	83.0	80.3	99.7

注:本工序收率= $\frac{\text{硫酸镁产品重量}}{\text{吸硼后流出液(1.5l)中硫酸镁含量}} \times 100\%$
总收率=除镁率×本工序收率×100%

结论与讨论

- 1. 本试验采用 564# 特效选择性树脂成功地分离了硼酸母液中的硼酸和硫酸镁,硫酸镁的一次性除去率达 96.8%,从而为硼酸母液的正常循环使用,提高硼酸收率创造了条件。
- 2. 提供了从洗脱液和吸硼流出液中分别回收硼酸和硫酸镁的工艺方法。试验结果表明,硼酸总收率达 91.0%,其纯度达 99.5% 以上,无水硫酸镁总收率达 80% 以上,其纯度达 99.6% 以上,均符合工业一级品的要求。
- 3. 经分离得到的硼酸洗脱液,最好是返回生产主流程中去,也可直接加工成硼酸产品。得到的硫酸镁溶液比较纯,可作制备硫酸钾的原料,也可直接加工成无水硫酸镁产品。
- 4. 树脂法分离硼酸的效果好,操作简单,无污染,经济效益好,可推广至有关硼酸厂应用。

参 考 文 献

[1]黄士超,无机盐工业,1984,7:18—21.
[2]林丽芬,无机盐工业,1984,4:6—11.
[3]姜志琴,陈凤金,周训成,无机盐工业,1983,4:30—33.
[4]宋德政,海洋通报,1982,1(2):81—86.

Study on Separation of Boric Acid and Magnesium Sulfate

Tang Runying Cui Rongdan Wang Guolian

(*Qinghai institute of salt lakes, Academia Sinica, Xining, 810008*)

Abstract

This paper describes the result of successfully separation of boric acid from mother liquid of boric acid and magnesium sulfate by 564[#] adsorption resin with specific selectivity. The recovery ratio of boric acid is over 91.0%, the purity of boric acid product is more than 99.5%, and magnesium sulfate is over 99.7%.

Keywords Resin, Adsorption, Separation method, Boric acid.