

从液体矿中提取硼的研究进展

韩井伟^{1,2}, 李法强¹, 王相文^{1,2}, 闫春燕^{1,2}, 伊文涛^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:评述了目前国内外从盐湖卤水、海水、气田水等含硼体系中提硼的研究方法,特别是对溶剂萃取法进行了深入的探讨与分析。认为酸化沉淀与溶剂萃取法相结合是盐湖卤水提硼最有应用前景的方法之一。

关键词:液体矿; 硼酸; 溶剂萃取法; 卤水

中图分类号: 70128.54

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)02-0057-05

硼位于周期表中ⅢA族,为非金属元素。硼的应用比较广泛,硼掺杂的塑料或铝合金,是有效的中子屏蔽材料;硼钢在反应堆中用作控制棒;硼纤维用于制造复合材料等^[1]。我国硼矿资源比较丰富,其中可利用及易于加工的硼镁矿(白硼)仅占国内储量的6.7%,而且经过几十年的开采,到目前储量仅有300万t B₂O₃左右,预计还可再开采十来年^[2],仅这个量远不能满足市场需要。目前,国内外硼酸生产多以硼矿石为原料,随着硼应用领域的不断扩大,市场对硼酸的需求量也不断增加;因此,尽快解决后备硼资源问题显得尤为重要。其它硼资源中较难利用的硼镁铁矿储量丰富,目前其开发利用已取得一定的研究成果^[3]。随着硼矿石资源的日益枯竭,国内外对液体矿中硼资源的开发利用也就越来越重视。我国西部的盐湖和气田水中蕴藏着丰富的硼资源,开发利用这些资源就变得尤为重要。美国、俄罗斯、智利等对卤水提硼进行了广泛的研究并已应用于生产;相比之下,我国对液体矿特别是盐湖中硼资源的开

发与利用研究起步较晚,尚处于初级阶段,但开发前景广阔。

1 国内外提硼方法简介

近些年来,国内外都在开发液体矿中硼的提取技术。已报道的从盐湖卤水、海水和气田水等含硼体系中提硼的方法大致可分为:

1.1 酸化沉淀法^[4-5]

主要应用于富硼溶液,一般硼含量高于0.3%时才可以采用该方法;该法工艺简单、成本低,但需要与其他方法如溶剂萃取法结合使用才能充分利用资源。

1.2 硼酸盐沉淀法^[6-7]

沉淀法是在卤水中加入活性氧化镁、石灰乳等沉淀剂形成硼酸盐沉淀,然后酸解、冷却结晶得到硼酸产品。该法所需原材料较少、设备简单、投资少、生产周期短,但只适用于富硼体系且钙、镁含量低的卤水。

收稿日期:2006-05-19;修回日期:2006-11-08

基金项目:国家科技攻关计划课题(2001BA602B-01)

作者简介:韩井伟(1980-),男,汉,山东滨州人,硕士,主要从事盐湖资源的开发利用。

1.3 浮选法^[4]

该法要求母液含硼量(以 H_3BO_3 计)在 5%~8%之间,可从混合硼酸盐矿物中分离出硼酸。该法得到的硼酸纯度较低,一般在 70%~90%之间,需进一步分离提纯。

1.4 分级结晶法^[8]

该法是利用硼酸及硼酸盐具有溶解度随温度变化较大的特点,主要应用于碳酸盐型盐湖提取硼砂,也可用重结晶法提纯硼酸。

1.5 离子交换法^[9-14]

该法适用于低含硼体系,主要利用硼特效树脂从含硼量低的海水或卤水中吸附硼,吸硼后的树脂经稀酸洗脱后得到硼酸,硼回收率可达 90%以上。该法技术比较成熟、操作简单、提硼效率高;但洗脱液中硼浓度低,浓缩耗能大且树脂成本高,目前还未见大规模工业化应用。高效价廉的硼特效树脂的研制将为该法的实际应用带来新的希望。

1.6 溶剂萃取法

该方法适用于料液中硼含量在 2~18 g/L 的体系,反萃载硼水相的硼酸含量为 3%~5% (相当硼酸 50 g/L),萃余液硼酸含量在 0.3 g/L 左右。国外对该法的研究起步较早,而国内研究相对较晚,尚还处于实验室阶段。由于该法具有选择性好、杂质分离彻底、硼回收率高等优点,在早期的提硼中应用较多,在以后的提硼中也将有广阔的应用前景。该法与其它方法如酸化沉淀法等相结合有望在盐湖卤水提硼中实现工业化。基于此,本文将对这一方法进行着重论述和分析。

2 溶剂萃取提硼的原理及国内外研究状况

2.1 溶剂萃取提硼的原理

萃取提硼的原理从理论上大致可分为以下三类^[15]:a. 萃取剂与硼酸反应形成中性酯;b.

利用硼酸在两相(水相与萃取相)中溶解度不同,萃取出硼酸;c. 硼酸根与萃取剂反应形成硼酸盐络合物。

常用的萃取剂对硼的萃取主要是以第一种形式来进行的,可能的机理是萃取剂中的羟基与硼酸分子中的氢氧根缩水发生了酯化反应,形成硼酸酯,硼酸酯中的烷基不溶于水而可以与某些有机溶剂(如煤油、氯仿等)混溶,其在有机相中的分配比很大,从而达到了提取分离硼的目的。负载有机相经过反萃脱除负载的硼酸,再生循环使用^[4]。有些萃取剂在盐析剂的辅助下萃取效果会更好。目前,对液体矿尤其是盐湖卤水来讲,含硼量比较低的卤水可直接用萃取剂萃取提硼,反萃负载有机相后反萃液经浓缩、酸化沉淀得到硼酸。硼含量高的氯化物及硫酸盐型盐湖卤水而言,可以先用酸析的方法将浓缩后的卤水中的硼酸化生成硼酸,利用硼酸低温下在水中的溶解度较小的特点,将大部分的硼沉淀出来;然后,利用溶剂萃取法将剩余的硼提取出来。因此,溶剂萃取法在盐湖提硼中有着广阔的应用。

2.2 国内外研究现状

世界上液体矿硼资源储量较大并已经进行开发的盐湖有两处:一是美国的西尔斯湖,另一个是智利的阿塔卡玛盐湖。上世纪六十年代^[3],美国钾碱和化学公司在西尔斯湖用萃取法直接提取硼酸,所用萃取剂为一种螯合芳香族二醇,稀释剂为煤油。萃取完成后,用硫酸洗涤负载有机相,使有机相再生,循环使用。洗提液经蒸发浓缩到一定浓度后即析出硼酸,获得的硼酸与钾钠的硫酸盐混合在一起,再蒸发后重结晶得到纯净的硼酸(纯度可达 99%以上)。该公司还通过实验室和中试得到制备优质硼砂商品的结晶条件,并投入了工业化生产。利用该法提取硼酸,可以使成本大幅度下降且产品质量好。提取硼酸后的母液进一步蒸发便析出钾、钠的硫酸盐,所获得的硫酸盐经进一步加工即可得到硫酸钾,实现了资源的综合利用。1963 年,D. Garrett 等人^[16]以甘油、苯乙二醇、甲基苯酚、萘酚等作为稀释剂,用多羟基化合物在碱性条件下萃取硼。1969 年,Grinstead 等^[17]将

含 7~20 个碳原子的二醇有机物,溶解在 12~30 个碳原子的强碱性铵盐溶液中来萃取水中的硼,但该试剂昂贵且稳定性较差。1974 年, Falkestad 等^[18]将含 7~12 个碳原子的脂肪醇(所用的萃取剂主要是 2-乙基己醇)溶解到石油醚中,与含硼溶液充分混合,并调体系 pH 为 2~4,将硼从氯化镁体系中萃取出来从而获得可电解的氯化镁,反萃负载有机相时反萃剂的 pH 为 8~10。Brown^[19]也采用 2-乙基己醇萃取硼酸,并获得了专利。E·Grannen 等^[20]将异戊醇与水杨酸的衍生物混合溶解在煤油中来作硼萃取剂,但该体系对硼的萃取效率不高。前苏联里加无机化学研究所^[21]研究用多元醇为硼酸萃取剂,尤其对 1,3-癸二醇等进行了十分广泛深入的研究,这类醇可以在微碱、中性及酸性溶液中萃取硼酸。他们的专利中的萃取剂通式为: RMe(OR)CH(OH)CH₂-CH(OH)Me, R 为 C₁-6 的烷基,在比较各种稀释剂对硼酸的萃取效果的影响时,他们发现以 CHCl₃ 作为稀释剂最好。另外,他们还研究了水相盐对萃取过程的盐析效应,最后归纳出盐析效应的顺序为 KCl<NaCl<MgSO₄<MgCl₂。智利的敏萨尔(Minsal)公司的 Wilkomirsky 等^[22~23]用异戊醇、异辛醇、1-2 辛二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,3-萘二酚、1,2-环戊二醇等其中的一种或几种的混合物作为萃取剂,以磷酸三丁酯作相转移试剂,从阿塔卡玛盐湖中提取硼酸并申请了专利。近些年来的研究表明,2-羟基-5-辛基苯基-己醇胺对硼酸的萃取非常有效^[21],用 0.4 mol 的 N-(2-羟基-5-甲基苯)-二乙烯三胺从仅含 1.4% H₃BO₃ 及大量 NaCl、KCl 等无机盐的石油油井水中进行逆流萃取,二级萃取可以回收溶液中的 98.5% 的硼,且碱金属和碱土金属不被萃取。含有羟基的脂肪酸与碳链五以上的二胺等的混合物在不同 pH 下,对硼酸萃取的有效范围为 pH=1~10 之间,分配系数可达 20~37。萃合物中萃取剂的两种成分和硼酸之比为 1:1:1,可能是生成了硼酸酯。

国内,杨卉芄等^[24]采取制盐析钾-酸化沉硼-萃取提硼的工艺流程从高钙、镁料液中获

取了优质的硼酸产品,产品技术经济指标较好、材料消耗少、硼回收率高、流程简单,并可综合利用资源中其它有益组分,具有较好的经济效益。其研究表明,母液中的氯化钙、氯化镁做盐析剂,对硼的选择性萃取效果好,并能有效地分离钙、镁、铁等杂质;所筛选的萃取剂具有选择性好,在水中溶解量甚微,无毒、无臭等优点。

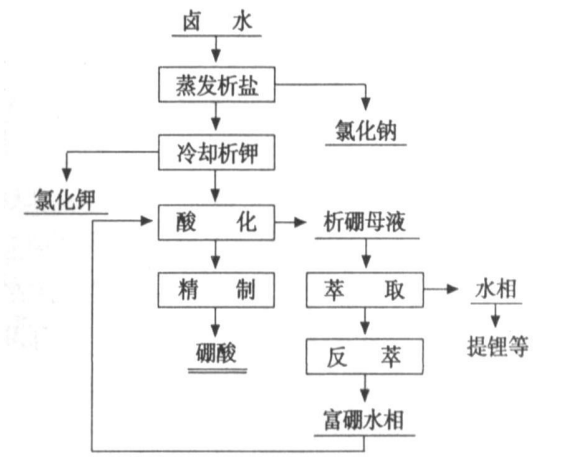


图 1 卤水提硼并综合利用工艺原则流程
Fig.1 Technological flow chart for extraction and comprehensive utilization of boron from brine

其工艺路线,如图 1。吴贤熙等^[25]经广泛探索,筛选出能从卤水中萃取除硼的萃取剂,经实验确定了萃取剂的浓度比为 5% 的萃取剂-95% 的煤油,萃取相比 O/A = 1/1,萃取温度 50±1℃萃取时间 10 分钟,在以上条件下错流萃取 14~15 次可使卤水含硼量从 250×10⁻⁶降至 10×10⁻⁶以下,萃取剂在使用后经反萃除硼可反复使用。1982 年中科院上海有机研究所提出 A-1416 萃取剂,并与张家坝制盐化工厂合作从井卤制溴母液中回收硼酸,取得了很好的效果。上世纪 80 年代华东化工学院与有关厂家开展从酸法分解硼镁矿石的母液中借助 2-乙基己醇回收硼酸并通过了扩试。唐明林等^[26]在制盐浮选硼酸后的含有 18~26 g/L 的硼酸母液中,进行了 A-1416 萃取回收硼酸研究,经三级萃取和四级反萃取,硼总收率为 83.80%,硼酸纯度为 99.67%。青海盐湖研究所的科研人员从 40 多种萃取剂和 10 多种稀释剂,经过一系列的比较实验得出对硼的萃取顺

序基本上是醇>酯>酮。研究表明,大部分不溶于水的醇类都是良好的萃取剂,组成为 $C_nH_{2n+1}OH(n=4\sim 11)$ 的脂肪族一元醇对硼有较高的萃取性和选择性。碳链增加选择性增大,当碳链增至一定程度后选择性有所下降,碳链增至 12 时醇类为固体,萃取性相对减小。筛选出的几种萃取剂如异辛醇、工业混合醇 A-1416、A-1016 等脂肪醇可以使硼的回收率达 98%,从卤水原料至硼酸产品,硼的回收率达 87.5%左右,产品硼酸纯度可达 99.85%,符合工业一级品的要求;所选用的萃取剂无毒,工艺简单,周期短,成本低,经济效益好,无三废污染;萃余液中硼的含量在 200 mg/L,为下一步镁盐和锂盐的综合利用创造了条件。崔荣旦等^[27]对察尔汗钾肥厂提钾后的老卤,用 2-乙基己醇和磺化煤油体系萃取其中的硼酸,采用 2-乙基己醇和磺化煤油体积比 1/1,萃取相比 O/A=1/1,萃取酸度 pH 为 1.2~1.5,经四级逆流萃取后,萃取率达 97.24%,四级反萃取后,反萃取达 99.6%。盐湖所杨存道等研究了用叔丁基邻苯二酚从盐湖中提硼,发现其对高镁或低镁的卤水,萃取效果都比较好,硼酸的总收率可达 80%。他对大柴旦饱和氯化镁卤水加盐酸提取硼酸的实验表明,经 14 次循环实验,硼的回收率达 78%左右,产品纯度达 99.5%以上。成都理工大学程温堂等^[28]采用 50%的 2-乙基己醇和 50%磺化煤油体系对东台吉乃尔盐湖酸化提硼后的母液进行了硼的萃取回收研究。实验表明,在选定的酸性条件下,硼的四级萃取率可达 99%以上,中性条件下四级反萃取率也达 99%以上。综上所述,溶剂萃取法液体矿提硼中已经取得重大进展,并有望在我国盐湖提硼中得以应用。

3 总结与展望

由以上分析可以得出,溶剂萃取法具有工艺流程短、生产成本低等优点,工艺上是可行的并且具有很好的应用前景。该法受卤水中硼(H_3BO_3)含量的限制较小,在 2.0~18.0 g/L 范围内都可进行萃取,但大部分的萃取剂在萃取硼酸时一般要在较低的 pH 值下进行;而酸化

沉淀法提取硼酸后的母液的 pH 值基本满足此要求,不用再调节。对于高含硼体系,萃取法与酸化沉淀法结合使用可以降低成本、提高经济效益;对于低含硼体系可酸化后萃取,也可选用对 pH 值要求不高的萃取剂来萃取。由于该法在萃取与反萃过程中,萃取剂部分溶损于水,对设备的腐蚀较严重,造成一定程度的环境污染;因此,萃取提硼工艺的研究方向主要在于寻找合适的萃取剂、萃取条件,以及合适的萃取设备。为了获得较好的经济效益以利于产业化,目前的首要任务是选择具有如下优点的萃取剂:在水中溶解度低;与目前的商用稀释剂能混溶;在给定的体系中对硼具有高度的选择性并且 pH 值适用范围宽,最好是在中性、弱碱、弱酸中能萃取硼,以利于盐湖镁资源的综合利用;具有较高的负载能力;在洗提阶段容易并近可能完全地释放硼;毒性小甚至无毒,不污染环境;廉价易得。从以上分析可以得出,酸化沉淀法与萃取法相结合在盐湖卤水的提硼中具有广阔的应用前景,有望实现提硼的工业化。

参考文献:

- [1] 赵稼祥·硼纤维及其复合材料[J]. 纤维复合材料, 2002(4):3-5.
- [2] 陶连印·我国硼工业建立 45 周年回顾与展望[J]. 辽宁化工, 2001, 30(7):278-279.
- [3] 张金才,王敏·盐湖卤水提硼方法的研究概述[J]. 化工矿物与加工, 2005(5):5-7.
- [4] 李海民,程怀德,张全有·卤水资源开发利用技术述评(续完)[J]. 盐湖研究, 2004, 12(1):62-72.
- [5] 杨存道,贾优良,李君势·从盐湖卤水结晶硼酸的新工艺研究[J]. 化学工程, 1992, 20(3):22-27.
- [6] 唐明林,邓天龙,廖梦霞·沉淀法从盐后母液中提取硼酸的研究[J]. 海湖盐与化工, 1993(5):17-19.
- [7] 王玉梅·从废水中提取硼[J]. 长沙电力学院学报, 1993(2):54-57.
- [8] 李海民,程怀德,张全有·卤水资源开发利用技术述评[J]. 盐湖研究, 2003, 11(3):51-64.
- [9] 肖应凯,刘卫国,肖云,等·硼特效树脂离子交换法分离硼的研究[J]. 盐湖研究, 1997, 5(2):1-6.
- [10] 朱昌洛,田喜林·D564 与液体矿提硼[J]. 矿产综合利用, 2000(2):4-6.
- [11] 邓绍雄,孙国清·阴离子螯合树脂吸附硼的研究[J]. 海洋科学, 1994(4):54-58.
- [12] 朱玉伦,戴莺·硼特效树脂分离分光光度法测定岩石矿物中痕量硼[J]. 岩矿测试, 1989, 8(3):204-207.
- [13] 肖应凯,刘卫国,肖云,等·离子交换法分离硼[J]. 分析化学, 1997, 25(11):1359.
- [14] 王路明·人工合成氧化镁的精制与提纯[J]. 海湖盐与

化工, 2000(4); 32—34

[15] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评 (续 1) [J]. 盐湖研究, 2003, 11(4); 51—56.

[16] Donald E. Garrett, Claremont, et al. Boron extractants [P]. U.S Patent; 3111383, 1963.

[17] Grinstead Robert R. Selective extraction of boron from aqueous solutions [P]. U.S Patent; 3424563, 1969.

[18] Falkestad F, Loiten K, Mejdell G, et al. Method of removing boric acid and boric acid salts from aqueous magnesium chloride solutions [P]. U.S Patent; 3855392, 1974.

[19] Brown C G, Sanderson B R. Process for recovering boric acid [P]. U.S Patent; 4058588, 1977

[20] Grannen E. Extraction of boron from aqueous solutions With salicylic acid derivatives and isoamyl alcohol [P]. U.S Patent; 3839222, 1974.

[21] 汪家鼎, 陈家铺. 溶剂萃取手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[22] Wilkomirsky Igor. Process for extracting the boron content in the brine of natural or industrial salt mines [P]. U.S Patent; 5, 676, 916, 1997.

[23] Wilkomirsky Igor. Process for removing boron from brines [P]. U.S Patent; 5, 939, 038, 1999.

[24] 杨卉芃, 李琦, 王秋霞, 等. 从卤水中回收硼的试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2002(4); 39—42.

[25] 吴贤熙, 李琴琴, 黎曼, 等. 卤水萃取除硼 [J]. 轻金属, 1995(7); 35—38.

[26] 唐明林, 邓天龙, 杨建元, 等. AI416 从选硼后母液中萃取硼酸研究 [J]. 盐湖研究, 1994, 2(1); 63—66.

[27] 崔荣旦, 王国莲, 黄师强. 2-乙基己醇从盐湖卤水中萃取硼酸 [J]. 盐湖研究, 1990(4); 16—21.

[28] 程温莹, 杨建元, 晏俊义. 用 2-乙基己醇从东台吉乃尔湖酸化提硼母液中回收硼 [J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(1); 34—37.

Progress on Recovering Boron from Liquid Mines

HAN Jing-wei^{1,2}, LI Fa-qiang¹, WANG Xiang-wen^{1,2}, YAN Chun-yan^{1,2}, YI Wen-tao^{1,2}
(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: The progress on recovering boron from brine, sea water, gas-field water and other boron-containing systems is commented in this paper. Especially, the solvent extraction method is emphatically introduced and analyzed. The prospect for boron extraction from liquid mines is proposed. And the promising method to recover boron from salt lake brines is pointed out.

Key words: Liquid mines; Boric acid; Solvent extraction method; Brine