

溶剂萃取法提硼研究概述

高成花^{1,2}, 邓小川¹, 张 琨^{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: 溶剂萃取法作为一种有效的溶液提硼方法之一, 对于硼资源的开发利用、环境保护以及其它化学工业的发展具有重要意义。从萃取剂、萃取工艺和萃取设备 3 个方面讨论溶剂萃取法提硼的研究进展, 并对今后溶液提硼的发展方向进行展望。

关键词: 溶剂萃取法; 硼; 萃取剂; 萃取工艺; 萃取设备

中图分类号: TQ128.54

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)01-0049-04

1 前 言

盐湖卤水中存在着大量的硼, 有待开发利用。溶剂萃取法主要依据与水互不相溶的萃取剂与硼酸相接触时, 萃取剂与溶液中的硼生成螯合物, 从而将硼从含硼溶液中萃取到有机相, 通过两相分离使硼与溶液中的其它元素分离; 然后再利用反萃取将有机相中的硼反萃到水相, 将反萃液蒸发、浓缩得到硼酸或硼砂。该方法具有仪器设备简单、操作方便、工艺流程短、原材料耗能少、萃取率高、回收率也高、萃取剂可重复利用、生产成本低等优点, 在溶液提硼的方面具有非常广阔的应用前景。本文主要是针对萃取剂、萃取工艺和萃取设备 3 个方面来展开讨论的。

2 萃取剂

萃取剂的选择是萃取操作的关键, 目前报导的萃取效果较好的萃取剂有醇类、羟基胺类等。

2.1 醇类

醇类分离硼的原理是醇中的羟基官能团与

硼酸分子中的氢氧根缩水发生酯化反应, 生成中性酯, 酯中烷基不溶于水, 而可以与某些有机溶剂混溶, 且分配比很大, 达到分离硼的目的。具体包括一元醇、二元醇和混合醇。

1) 一元醇 有关报道表明^[1], 一元醇的萃取能力随分子量的减小而增大, 但分子量小的一元醇在卤水中的溶损较大, 生成的酯易水解, 萃取效果不理想。分子量相对较小, 在合适的盐析剂和稀释剂的条件下具有良好萃取效果的一元醇有 2-乙基己醇、异戊醇和 A1416。

2-乙基己醇又称异辛醇, 对溶液中的硼具有较高的选择性, 在提硼的应用上也比较广泛。韩丽娟等^[2]采用溶剂萃取与离子交换相结合的方法, 以异辛醇为萃取剂, AB-8 D4020 和 S-8 为负载树脂载体, 制备成溶剂浸渍树脂, 进行卤水中硼酸提取的研究。结果表明, 以异辛醇为萃取剂, S-8 大孔吸附树脂为载体制备而成的溶剂浸渍树脂可以用于卤水中硼酸提取, 吸附量较大, 稳定性较好。程温莹等^[3]以异辛醇-磺化煤油为萃取体系, 提取含高氯化镁卤水中的硼。结果表明, 在酸性条件下萃取, 中性条件下反萃取, 硼酸的萃取率和反萃率均达到 99% 以上。

异戊醇, 构造式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

收稿日期: 2009-07-31

作者简介: 高成花 (1984-), 女, 硕士生, 主要研究方向为盐湖资源综合利用。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Grunner^[4]从智利含碘卤水中提取硼时发现,将 50%的异戊醇和 50%的 Amsco Solvent G 混合,然后溶解在 5-(1, 1, 3, 3 四甲基 1 丁基)水杨酸中作为萃取剂来萃取卤水中的硼。结果表明,单级萃取率达到 65% ~ 85%,经过四到六级逆流萃取,卤水中的硼基本萃取完全。

A1416 是异构 β -支链伯醇的混合物,唐明林等^[5]用 A1416 对威远气田水中的硼酸进行提取。结果表明, A1416 能很好地萃取硼酸,其萃取率和反萃率都达到 90% 以上,总回收率也大于 80%,产品纯度高,对硼酸的萃取容量高达 63.32 g/L。

2) 二元醇 韩丽娟等^[9]以 2 乙基-1, 3 己二醇 磺化煤油为萃取体系,对察尔汗盐湖提钾后老卤中的硼进行萃取,并与一元醇萃取体系进行了比较。结果表明,二元醇萃取硼的效果较好,且明显高于一元醇。

日本 Kwon 等^[7]用 2 丁基-2 乙基-1, 3 丙二醇萃取废水中的硼。结果表明,在酸性条件下萃取,碱性条件下反萃取,硼的萃取率不受硼浓度的影响,而随 2 丁基-2 乙基-1, 3 丙二醇浓度的增加而增加。

3) 混合醇 孔亚杰等^[8]以 2 乙基-1, 3 己二醇和异辛醇混合为萃取剂,对察尔汗盐湖提钾后卤水中的硼萃取。结果表明,混合醇对硼酸有较高的萃取率,其萃取效果高于单独萃取剂的简单加和,可能是混合萃取产生了协同作用。Dyrssen 等^[9]则以 2, 2 二乙基-1, 3 丙二醇和 2 乙基-1, 3 己二醇混合溶解在氯仿溶液中萃取硼酸。

2.2 羟基胺类

氨基的存在对硼酸与醇的螯合非常有利,因为氨基能吸收硼酸与醇发生酯化反应时放出的质子,使反应向生成螯合物的方向进行。

俄罗斯 Алексеев 等^[10]以 N-(2 羟基-5-甲基苯基)二亚乙基三胺为萃取剂,甲苯为稀释剂,对溶液中的硼酸进行萃取,萃取率可达 98.5%。Bical 等^[11]用 N,N-二(2, 3 二羟基丙基)十八烷基胺为萃取剂对硼酸进行萃取,这种萃取剂可用 2 mol/L 的 H_2SO_4 再生,活性无损失,可重复利用。

2.3 其它

Ekinc 等^[12]用 CO_2 和 SO_2 对硬硼钙石溶液中的硼酸进行萃取,考察了反应温度、固-液比、平均颗粒大小、搅拌速度和反应时间对萃取率的影响。陆建平等^[13]研究了以 1, 2 二氯乙烷为萃取剂萃取溶液中硼的影响因素,寻找出了最佳萃取条件。

3 萃取工艺

溶剂萃取法中萃取工艺选择也是非常重要的,合适的提取工艺能够确保更高的提取率、更低的费用以及对环境更好的保护作用等。不同的萃取工艺是根据不同的原料而选定的,主要有酸化后萃取、提锂后萃取和提钾后萃取等。

程温莹等^[3]以东台吉乃尔湖酸化提硼后的母液为原料,然后以异辛醇 磺化煤油为萃取体系,进行四级萃取和四级反萃取,最后经过蒸发、浓缩得到硼酸,其工艺流程见图 1^[3]。

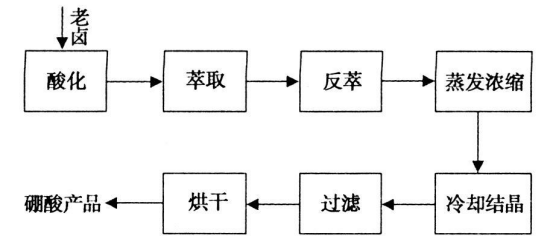


图 1 酸化后萃取框图
Fig 1 extraction after acidification

韩井伟等^[14]以东台吉乃尔盐湖提锂后的卤水为原料,以混合醇萃取硼酸,其流程为:提锂后母液—萃取—反萃取—制成品,再生后的有机相可循环使用。

孔亚杰等^[8]以察尔汗盐湖提钾后的卤水为原料,以混合醇为萃取剂来萃取剩下的硼。

4 萃取设备^[15]

根据不同萃取设备的原理和结构,可以分为混合澄清槽、萃取塔和离心萃取器。

4.1 混合澄清槽^[16]

混合澄清槽作为一种传统的萃取装置, 广泛应用于化工生产中, 是逐级接触式传质设备。混合澄清槽由混合室和澄清室组成, 料液和溶剂在混合室中混合接触, 进行传质, 然后进入澄清室分相。混合澄清槽的优点是适应性强, 性能稳定, 但是它存在着占地面积大、溶剂易损失和操作环境易受污染等不足之处。

付子忠等^[17]介绍了自行研制的全逆流混合澄清槽的特点, 与传统的混合澄清槽相比, 其萃取器混合室体积减小约 20%, 搅拌转速低 50%, 但两相投入量和积存量减少 30% ~ 50%, 萃取级效率提高 2% ~ 2.5%, 相夹带溶剂损失减少 3% ~ 26%, 能量损耗大大降低。

王拥军等^[18]根据混合澄清槽的机理, 总结了国内外混合澄清槽的优缺点, 从混合和澄清两个方面探讨了提高萃取槽萃取效率的措施。

4.2 萃取塔

塔设备主要有填料塔和筛板塔, 其传质分离和相分离过程是在同一装置的不同位置完成的。塔的中段主要进行传质分离, 塔的两端主要进行相分离。

萃取塔规模庞大, 返混严重, 传质效率低, 限制了它的广泛应用。因此, 改进转盘萃取塔的传质效率、在降低轴向返混的同时提高塔的处理能力将成为今后研究的重点。

4.3 离心萃取器

离心萃取器是新一代的萃取分离设备, 集混合与分离于一体, 结构紧凑, 借助离心力进行具有比重差的液-液两相的分离。互不相溶的两个液相分别自两个进料管口进入转子的外腔, 借助转子的旋转而快速混合; 混合后的液体通过转子底部的通道进入转子内部。具有自吸泵功能的转子内部分为 4 个竖直的腔体, 进入的液体相互平衡, 液体在转子内从下而上流动过程中逐渐分离。

离心萃取器与传统的萃取设备相比, 具有处理量大、能耗低、传质效率高、分离效果好、运

转平稳、清洗维护方便的特点; 可单机使用也可多机串联使用; 可根据不同萃取体系及使用条件, 通过调整转速、搅拌桨及重相堰直径等参数来改善萃取时两相混合程度、分离效果和萃取效率。目前, 新型的离心萃取机还有在位清洗机构和防乳化装置, 更加扩大了机器的使用范围^[19-21]。

在卤水萃取硼酸时, 用离心萃取机经过多级逆流萃取和反萃取, 能很好的提取硼酸。离心萃取器将会在今后的提硼领域中发挥重要的作用。

5 发展方向

我国溶液提硼的原料主要来自盐湖卤水, 硼资源的开发必然要涉及到提取工艺的问题。提取工艺应该具备提取率高、绿色环保、费用低等优点, 在提取硼资源的同时也要重视其它锂、钾等资源的开发利用, 实现盐湖资源的综合利用。

根据不同盐湖的特点, 应该采取两种或两种以上方法相结合以达到彻底提硼的目的。如 Wilkomirsky^[22]研究的一样, 在酸化的基础上再采用萃取的方法提取硼酸。先用酸化法提取卤水中大量的硼, 然后再用萃取剂将卤水中剩下的硼萃取出来 (也可以反复萃取, 直至萃取完全), 用过的萃取剂可以用水洗, 使其再生, 达到循环利用的目的。萃取完硼的卤水可用于后续的提锂、钾, 实现盐湖资源综合利用。

在设备方面, 则应向机械化、自动化、产业化方向发展。为了避免早期利用盐湖固体硼矿生产硼酸时, 母液不能循环利用和用富矿弃贫矿等导致资源浪费情况的发生, 必须制订相关政策, 将科研与实际生产紧密结合起来, 从生产的实际出发, 开发针对不同盐湖的、合适的硼锂资源综合利用工艺, 利用研究成果促成产业化发展。在提取硼资源的同时, 要兼顾对于其他资源的影响, 做到盐湖资源综合开发和利用。在实现盐湖资源开发的同时, 还要在工艺开发、流程中考虑到对于环境的不良影响, 努力开发绿色无害化工艺, 实现盐湖资源利用的可持续发展。

参考文献:

[1] 田乃琴, 孙柏, 邓天龙. 醇类萃取法从卤水中提取硼的研究进展[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2006 8(4): 5—12

[2] 韩丽娟, 孔亚杰, 李海民. 溶剂浸渍树脂提取硼酸的探索实验[J]. 无机盐工业, 2009 41(1): 26—28

[3] 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, 1997, 27(1): 34—37

[4] Grannen E A. Extraction of boron from aqueous solutions with salicylic acid derivatives and isoamyl alcohol USP. 3839222[P]. 1974

[5] 唐明林, 邓天龙, 杨建元, 等. A1416 从选硼后母液中萃取硼酸研究[J]. 盐湖研究, 1994 2(2): 63—66

[6] 韩丽娟, 李海民, 孔亚杰. 2—乙基—1, 3—己二醇从卤水中萃取硼酸[J]. 无机盐工业, 2006 38(3): 46—47.

[7] 李绍全. 用 2—丁基—2乙基—1, 3—丙二醇萃取废水中的硼[J]. 工业水处理, 2006 26(1): 29

[8] 孔亚杰, 韩丽娟, 李海民. 混合醇从盐湖卤水中萃取硼酸的实验研究[J]. 济宁学院学报, 2008 29(6): 48—49.

[9] Dyrssen D, Uppström I, Zangem M. A study of the extraction of boric acid with 2, 2—diethylpropanediol—1, 3 and 2—ethylhexanediol—1, 3 in chloroform[J]. Analytica Chimica Acta 1969 46(1): 55—61.

[10] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取硼[M]. 北京化学工业出版社, 2004: 818

[11] Bıcak N, Gazi M, Bulucu N N. N-bis(2, 3-dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid[J]. Separation Science and Technology, 2003 38(1): 163—177

[12] Ekinci Z, Sayan E, Bese A V, et al. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 82(4): 187—194

[13] 陆建平, 彭剑. 1, 2—二氯乙烷萃取分光光度法间接测定钢中硼[J]. 冶金分析, 2007, 27(7): 70—72

[14] 韩井伟, 李法强, 彭正军. 溶剂萃取法从提锂后盐湖卤水中提硼的工艺研究[J]. M&P 化工矿物与加工, 2007(8): 23—26

[15] 李中, 袁惠新. 萃取设备的现状及发展趋势[J]. 过滤与分离, 2007, 17(4): 42—45

[16] 傅爱华. 液—液混合澄清萃取器的研究动态和发展方向[J]. 化学工业和工程技术, 2004, 25(4): 9—11

[17] 付子忠, 孙秋法, 刘尚勇, 等. 全逆流混合澄清器的研制与应用[J]. 湿法冶金, 2008, 27(2): 124—128

[18] 王拥军, 蒋兴祥, 许刚, 等. 提高混合澄清萃取槽效率的一些措施[J]. 湿法冶金, 2009, 28(1): 53—55

[19] Zhou J Z, Duan W H, Zhou X, et al. Application of annular centrifugal contactors in the extraction flowsheet for producing high purity yttrium[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(2—4): 154—162

[20] Xu J Q, Duan W H, Zhou X Z, et al. Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006 131(1—3): 98—102

[21] 王胜, 郭鹏成, 赵春燕. 离心萃取器在钴镍分离中的应用[J]. 湿法冶金, 2008 27(1): 45—47.

[22] Wilkumirsky J. Process for extracting the boron content in the brine of natural or industrial salt mines USP. 5676916 [P]. 1997.

Review of Boron Extracting Research by Solvent Extraction Method

GAO Cheng-hua², DENG Xiao-chuan¹, ZHANG Kun²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The solvent extraction method is one of the effective methods to extract boron from aqueous solution, which is essential for boron resource exploiting and utilization, environmental protection and other chemical industry development. The paper discusses the development of boron extracting by using the solvent extraction method, analyzes the extractant, extraction process and extraction equipment and puts forward the trend of boron extracting from aqueous solution in the future.

Key words: Solvent extraction method; Boron; Extractant; Extraction process; Extraction Equipment