

离心萃取法卤水提硼的研究

高成花^{1, 2}, 邓小川¹, 张 琨^{1, 2}, 王连亮^{1, 2}, 夏继平^{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:以青海省东台吉乃尔盐湖酸化提硼母液为原料, 采用 CTL50—N 型小流量环隙式离心萃取器, 以异辛醇/磺化煤油为萃取体系萃取析硼母液中的硼。讨论了萃取剂浓度、萃取酸度、相比、流速、转速及萃取级数对萃取工艺的影响。试验结果表明, 在最佳工艺参数的条件下其萃取率达到了 97% 以上, 反萃取率在 98% 以上, 通过酸性溶液可使硼酸浓缩到 47 g/L。本试验将为产业化提硼提供依据, 离心萃取器在这一方面也将会广泛的应用前景。

关键词:离心萃取法; 异辛醇; 卤水; 硼酸

中图分类号: TQ 128.1

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X (2010) 02—0026—06

0 前 言

硼及硼化合物在农业、冶金、国防、机械、纺织、建筑和医药等方面都得到广泛的应用^[1]。现今, 硼资源的开发和利用对于现代工业的发展, 具有越来越重要的作用; 其需求量越来越多, 产业化生产要求也越来越迫切。

本试验探讨离心萃取法在盐湖卤水提硼扩大试验上应用的可行性。在萃取剂方面选用的是 2—乙基己醇 (即异辛醇)。其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。据一些文献^[2-3]报道, 以异辛醇为萃取剂, 提取卤水中的硼, 能得到较好的萃取效果。

随着萃取设备的不断改进, 离心萃取器在石油、石油化工、湿法冶金、稀土提取和纯化、核燃料提取、辐照核燃料后处理、制药及环境保护等领域中得到了广泛应用^[4-6], 但在萃取硼酸的方面目前还未见报导。本离心萃取法具有两相停留时间短、存留液体积小、级效率高、处理能力大、相比操作范围宽等优点。通过离心萃取法卤水提硼试验, 为盐湖卤水提硼生产提供

了设计依据。

1 试验部分

1.1 试验原料及主要仪器和试剂

原料为东台吉乃尔盐湖酸化析硼母液, 其组成如表 1。

表 1 酸化析硼母液的组成

Table 1 Composition of boron mother liquor of acidified brine

组成	含量 /g · L ⁻¹	$\rho_{(\text{H}_3\text{BO}_3)}(20^\circ\text{C}) /(\text{g}/\text{mL})$	pH
H ₃ BO ₃	12.64	1.282	1.3
Li ⁺	5.91		
Mg ²⁺	86.80		
SO ₄ ²⁻	20.50		
Cl ⁻	254.73		

试剂为甘露醇、异辛醇、磺化煤油、盐酸、去离子水。

仪器为 CTL50—N 离心萃取器 (合肥天工

收稿日期: 2009—12—10; **修回日期:** 2010—03—17

基金项目: 国家高新技术产业化示范工程“青海盐湖提锂及资源综合利用”项目资助

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。

科技开发有限公司)、pH 计。

1.2 实验方法

将析硼母液与萃取剂按一定比例、一定流量同时送入离心萃取器中,在一定酸度和室温的条件下进行逆流萃取,萃余液和负载有机相同时排出离心萃取器;取样分析,计算萃取率。

之后将负载有机相与反萃剂按上述过程进行逆流反萃取,得到含硼的反萃液和含硼的萃取剂;将得到的反萃液取样分析,计算反萃率;再经浓缩、蒸发,得到硼酸样品。将含硼的萃取剂与水按比例送入离心萃取器,经过水洗的萃取剂可以循环使用。试验工艺流程如图 1。

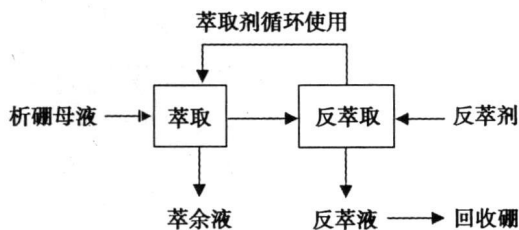


图 1 萃取提硼原则工艺流程

Fig 1 Principle process of extraction

2 结果与讨论

2.1 萃取试验

萃取率与萃取剂体积分数公式:

$$E=1-C_B/C_B^{\circ}$$

式中, E 为萃取率(%) ; C_B 为萃余液中的硼的质量浓度 (g /L); C_B° 为析硼母液中的硼质量浓度 (g /L)。

2.1.1 萃取剂浓度对萃取率的影响

试验中采用碘化煤油作稀释剂,研究了不同体积分数萃取剂(2-乙基己醇占萃取有机相的体积百分数)对硼萃取率的影响,见图 2。

从图 2 中可以看出,萃取率先随萃取剂浓度的增加而增加,当萃取剂浓度增加到 50% 时,达到较高值,然后随着萃取剂浓度的不断增加,萃取率基本没有变化。所以,选择萃取剂浓度为 50%,不仅萃取效果较好,而且能节约异辛醇,降低成本。

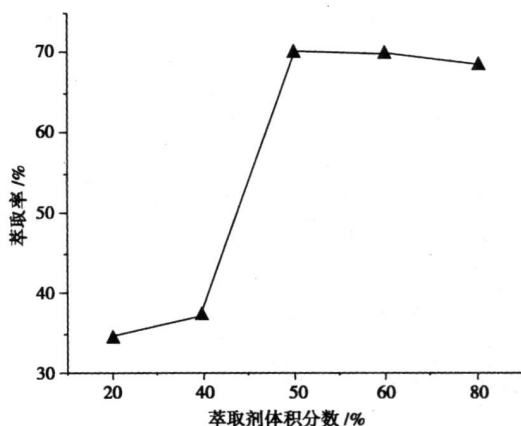


图 2 萃取剂浓度对萃取率的影响

Fig 2 Effect of extractant concentration on boron extraction

2.1.2 萃取酸度对萃取率的影响

析硼母液中的硼在不同的 pH 值条件下存在形式也不同,调节水相的 pH 值为 1.0、2.0、3.0、4.0,根据试验结果作图 3。

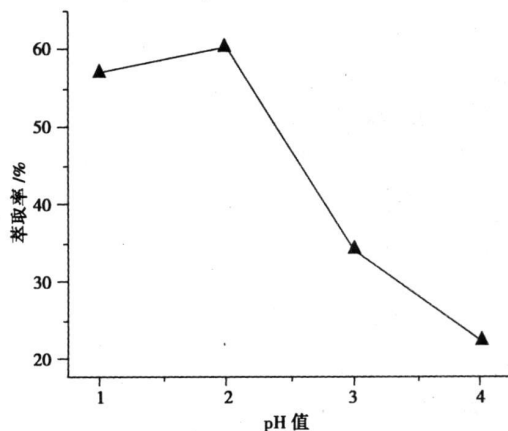


图 3 萃取酸度对萃取率的影响

Fig 3 Effect of acidity on boron extraction

由图 3 看出,在试验的酸度范围内,萃取率在 pH 值为 1.0~2.0 时较高,然后随 pH 值升高而显著下降(呈反比关系),因此,选用萃取酸度 pH 值为 1.0~2.0 与文献报道的相符,其酸度范围也在析硼母液的 pH 值的范围内。

2.1.3 不同相比对萃取率的影响

不同的相比对从析硼母液中萃取硼的影响作图 4。

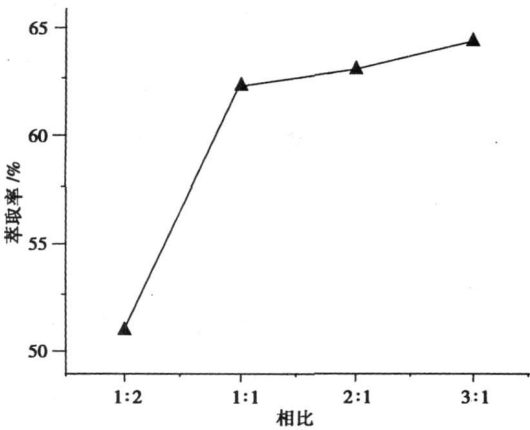


图 4 相比对萃取率的影响

Fig. 4 Effect of phase ratio on boron extraction

由萃取理论可知相比 (V_o/V_a) 越大, 萃取率越高。由图 4 可知, 随着相比的提高, 萃取率在逐渐增加, 但相比为 2:1 和 3:1 时, 萃取率较相比 1:1 的萃取率增加的幅度并不太大, 同时使萃取剂用量增加, 成本加大, 反萃取中硼酸浓度降低。综合考虑, 确定萃取相比为 1:1。

2.1.4 萃取流速的影响

保持其它因素不变, 调节不同流速, 考查对萃取提硼的影响作表 2。由表 2 可知, 随两相流速增大, 流量在 30~50 mL /min 之间萃取率略有下降, 但下降幅度不大; 流量在 60 mL /min 时, 下降的幅度有所增加, 故选定萃取流量为 30~50 mL /min 之间。

表 2 流量对萃取率的影响

Table 2 Effect of flow speed on boron extraction rate

流速 / (mL · min ⁻¹)	萃余液中硼 / (g · L ⁻¹)	萃取率 / %	析硼母液中硼 / (g · L ⁻¹)
30	0.899 8	63.43	2.460 6
40	1.003 4	59.22	
50	1.037 4	57.84	
60	1.183 0	51.92	

2.1.5 离心萃取器转速对萃取率的影响

转速对硼萃取率的影响试验结果见图 5。

本试验选用的转速为 2 400 r /min, 分离因数为 161。超过 2 400 r /min 就会有第三相出现, 其原因主要是本萃取体系由于过度的搅拌造成分散相液滴的过细分散而导致乳化。

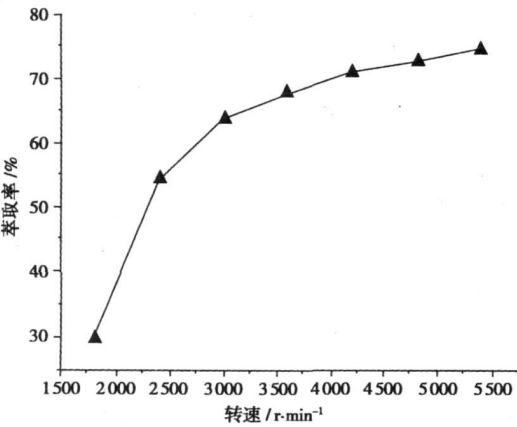


图 5 转速对萃取率的影响

Fig. 5 Effect of rotate speed on boron extraction

2.1.6 萃取级数对萃取率的影响

由上述的操作中可知, 异辛醇对析硼母液中硼的单级萃取率并不是太高, 一次萃取后母液中还存在小部分的硼没有萃取出来, 因此, 需要进行多次逆流萃取, 使母液中的含硼量尽可能的低, 以达到盐湖资源的充分利用要求。考查总萃取率的情况, 结果见图 6。

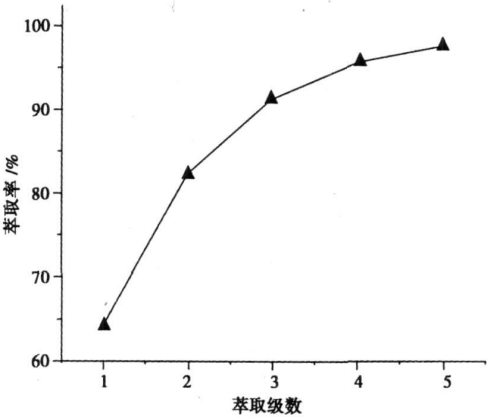


图 6 萃取级数对萃取率的影响

Fig. 6 Effect of extraction stage on boron extraction

图 6 表明, 经过 5 级逆流萃取, 总萃取率可达 97% 以上, 在工业上进行 5 级逆流萃取是不难实现的。

2.2 反萃取试验

2.2.1 反萃取酸度的影响

以去离子水作为反萃取剂, 当硼酸进入水相后, 经蒸发、浓缩而得硼酸产品, 同时能使萃取剂得到循环再生使用。

在一定相比、转速、流量的条件下, 考查不同反萃取酸度对反萃取率的影响, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, $\text{pH} = 1.0$ 的稀酸溶液用来反萃负载有机相时, 反萃率最高, 所以选择反萃取剂为 $\text{pH} = 1.0$ 的稀酸溶液。

2.2.2 离心萃取器转速对反萃取率的影响

根据试验数据作转速—反萃取率的表格和曲线, 结果见图 7。

表 3 酸度对反萃取率的影响

Table 3 Effect of acidity on reverse extraction rate

pH 值	反萃液中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	反萃取率 / %	负载相中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0.669 1	60.81	1.100 3
2	0.513 7	46.69	
3	0.476 1	43.27	
4	0.385 1	35.00	
5	0.430 6	39.13	
6	0.548 4	49.84	
7	0.492 9	44.80	

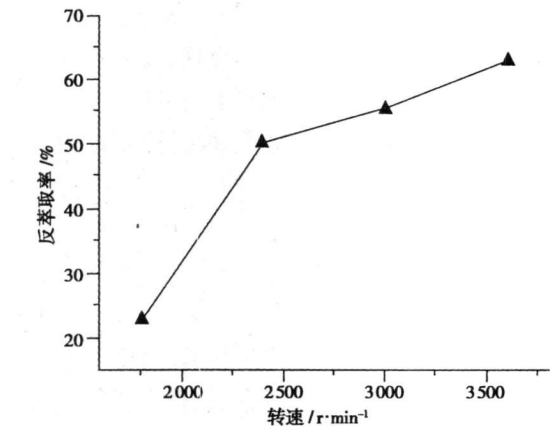


图 7 转速对反萃取率的影响

Fig 7 Effect of rotate speed on reverse extraction rate

从图 7 中看出, 转速—反萃取率曲线与图 5 中转速—萃取率曲线的情况一样, 反萃率也是随转速的增加而增加, 到了 $2\,400\text{ r} / \text{min}$ 以上即有乳化现象, 所以离心萃取器反萃取的转速也定为 $2\,400\text{ r} / \text{min}$ 。

2.2.3 反萃取相比的影响

表 4 相比对反萃取率的影响

Table 4 Effect of phase ratio on reverse extraction rate

相比	反萃液中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	反萃取率 / %	负载相中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1:1	0.782 1	64.20	1.218 2
1:1.5	0.531 1	65.39	
1:2	0.477 8	78.44	
1:2.5	0.429 2	88.09	
1:3	0.369 1	90.89	

按上述操作, 改变相比 (V_o / V_a 其中 V_o 为 $\text{pH} = 1.0$ 的稀酸溶液, V_a 为萃取后的负载有机相), 结果见表 4。由表中可知, 随相比的逐渐减小, 反萃率不断增大。但是由于水相体积增加后, 反萃液中的硼浓度降低。所以, 选择反萃取相比为 1:1, 以保持有机相连续。

2.2.4 反萃取流量的影响

作反萃率—流量图 8。

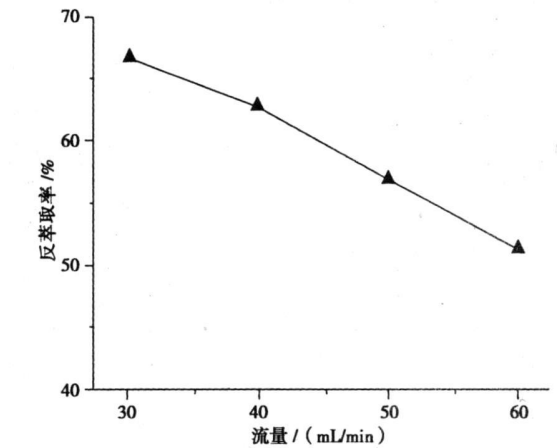


图 8 流量对反萃取率的影响

Fig 8 Effect of flow speed on reverse extraction rate

从图可知, 随两相流量增大, 两相间有效传质级效率减小, 萃取率下降, 根据图 8 选定反萃取流量在 $30 \sim 40\text{ mL} / \text{min}$ 。

2.2.5 反萃取级数对反萃率的影响

在上述选定的条件下,进行逆流反萃取,其

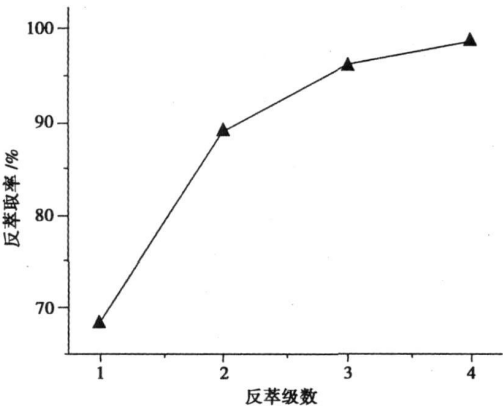


图 9 反萃取级数对反萃取率的影响

Fig 9 Effect of reextraction stages on reverse extraction rate

单级萃取率相当低,负载有机相中仍有一部分
的硼没有被反萃出来,影响了有机相的再生和
重复利用,因此,需要对负载有机相进行多级逆
流反萃试验,结果见图 9。由图 9 可知,在 pH
 $=1.0$ 相比为 1:1 时,经过 4 级逆流反萃取后,
反萃取率可达 98% 以上、故反萃取定为 4 级逆
流反萃。

2.3 萃取容量的测定

在 1 级萃取结束后,测出萃余液和负载有
机相中的含硼量,再按原相比加入新鲜析硼母
液与负载有机相接触。两相再次平衡后与前次
一样取样分析,如此反复多次,直到负载有机相
硼酸负荷量达到饱和,实验结果见表 5。由表 5
可知,负载有机相经过多次萃取,其硼浓度达到
了 8.4 g/L 以上。

表 5 萃取容量试验
Table 5 Experiment of extraction capacity

萃取次数	析硼母液中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	负载有机相中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃余液中硼 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取率 / %
1	2.910 6	1.910 2	1.000 4	65.63
2	2.910 6	3.651 3	1.169 5	59.82
3	2.910 6	5.073 1	1.488 8	48.85
4	2.910 6	6.113 1	1.870 6	35.73
5	2.910 6	6.983 7	2.040 0	29.91
6	3.110 7	7.713 5	2.380 9	23.46
7	3.110 7	8.077 8	2.746 4	11.71
8	3.110 7	8.352 5	2.836 0	8.83
9	3.110 7	8.407 6	3.055 6	1.77
10	2.873 8	8.428 3	2.853 1	0.72

2.4 萃取剂循环利用

在最佳的萃取条件下,分别用新鲜有机相
和一次再生有机相分别萃取相同的析硼母液,
得到的萃取率仅相差不到一个百分点,说明萃
取剂可循环利用。

2.5 硼的浓缩

在 1 级反萃取结束后,测出反萃液和负载
中的含硼量,再按原来相比加入新鲜负载与二
次水接触,如此反复多次,直到二次水中硼酸负
荷量达到饱和。通过试验可知,当硼浓度达到

8.3 g/L 时,水中就会有晶体出现,说明水中硼
已经饱和,此时硼酸的浓度可高达 47 g/L 。再
将浓缩过的溶液经过蒸发、干燥即可得硼酸产
品。

3 结 论

1)离心萃取法用来提取析硼母液中的硼
是可行的。本试验为今后产业化提硼提供了设
计依据,离心萃取器在今后盐湖资源综合利用
方面将会有广阔的应用前景。

2)试验结果表明,采用离心萃取法,以异

辛醇与磺化煤油体积比为 1:1 作为萃取体系萃取卤水(东台吉乃尔盐湖析硼母液)中的硼酸,在离心萃取器转速 2 400 r /m in 流量 30~50 mL /m in 相比 1:1, pH 值在 1.0~2.0 之间,经过 5 级逆流萃取,其萃取率可达到 97% 以上。

3)将得到的负载有机相用 pH 值为 1.0 的稀酸溶液洗涤,在离心萃取器转速 2 400 r /m in 流量 30~40 mL /m in 相比 1:1 的条件下,经过 4 级逆流反萃取,反萃取率达 98.44%。

4)萃取剂经过水洗涤可多次再生,再生后可循环利用,能够降低生产成本,保护环境。

参考文献:

[1] 王彦强. 硼元素在化工生产中的应用 [J]. 化工之友,

1998(1): 10.

[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] 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.

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

[6] 李华,刘培龙. 离心萃取机及其在三氯蔗糖生产中的应用 [J]. 食品工业科技, 2007, 28(10): 192—194.

Research on Extracting Boron from Brine by Centrifugal Extraction Method

GAO Cheng-hua^{1, 2}, DENG Xiao-chuan¹, ZHANG Kun^{1, 2}, WANG Lian-liang^{1, 2}, XIA Jiping^{1, 2}
(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: Taking acidified mother liquor of East Taijinar salt lake as raw material, boric acid was extracted with isooctanol and sulfonated kerosene system by low flow rate annular CTL50—N centrifugal extractor. The influence of extractant concentration, acidity, the ratio of organic phase to brine, flow speed, rotate speed and extraction stages in extraction process are discussed in the paper. The result indicates that the rate of extraction and reextraction are more than 97% and 98% respectively under the optimal parameters condition, and acid solution can concentrate boric acid into 47 g /L. This experiment provides a basis for industrialization of extracting boron, and centrifugal extractor can be widely used in boron extraction from brine.

Key words: Centrifugal extraction; Isooctanol; Brine; Boric acid