



酸化冷冻法从提钾母液中提取硼酸的最佳工艺

林陈晓, 郭亚飞, 高道林, 王士强, 邓天龙

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 针对柴达木盆地某盐湖提钾后母液, 以 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图为指导, 研究了酸化-冷冻提取硼酸工艺的 pH、冷冻温度、冷冻时间对硼酸回收率的影响, 获得老卤酸化提取硼酸的最佳工艺条件: $V_{\text{HCl}} : V_{\text{母液}} = 4 : 125$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻时间 3 h. 结果表明, 干燥后的粗产品硼酸纯度为 87.3%, 单次循环硼酸回收率在 75% 以上, 经重结晶后硼酸纯度可达 99% 以上.

关键词: 老卤; 相图; 酸化冷冻; 提硼

中图分类号: TQ128⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2013)03-0043-04

Optimal Process of Extracting Boric Acid through Acidification and Refrigeration from Mother Liquor after Potassium Extraction

LIN Chenxiao, GUO Yafei, GAO Daolin, WANG Shiqiang, DENG Tianlong

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Based on the phase diagram of the system ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$) at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, the effect of pH, freezing temperature, and freezing time were investigated in order to recover boron from the mother liquor brine in Qaidam Basin after potassium extraction. A series of operating conditions including acidizing, freezing and separating has been studied, and the optimum conditions were obtained with $V_{\text{HCl}} : V_{\text{brines}} = 4 : 125$, and 3 h freezing time at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results showed that the purity of the drying boric acid reached 87.3% after raw product was dried, boron at one single recycling recovery was more than 75%, and the purity of the boron acid reached 99% after re-crystallization.

Key words: mother liquor; phase diagram; acidification-refrigeration; extracting boron

硼及其化合物作为重要的工业原料, 已经广泛应用于轻工、冶金、机械、化工、电子、医药、国防等领域^[1]. 自然界中的硼主要存在于硼矿石和液体硼矿中. 经过几十年的大量开采, 固体硼矿资源已逐渐枯竭^[2], 而青海、西藏等地的盐湖卤水中含有大量的硼资源, 因此, 开展从盐湖卤水中提取硼酸的工艺研究, 对解决后备硼资源问题具有重要意义.

目前, 从液体硼矿资源中提取硼酸的方法主要有沉淀法、溶剂萃取法、分级结晶法、离子交换法及其联合工艺^[3]. 提钾后盐湖卤水中的硼得到进一步富集, 硼以 B_2O_3 计质量浓度可达 22 g/L , 适合用沉淀法

提取. 杨卉芄等^[4]以某地富硼钾锂卤水为原料, 将析钾后母液酸化至 pH 为 $1 \sim 1.5$, 沉淀部分硼酸产品, 此过程硼的回收率为 60%, 还有 40% 的硼留在析硼母液中. 杨存道等^[5]进行了室温条件下酸化卤水结晶硼酸的全流程实验, 但并未对酸化后母液进行冷冻. 杨鑫等^[6]利用浓硫酸酸化老卤提取硼酸, 获得了一系列最佳工艺条件, 但粗硼酸的纯度仅为 19.23%, 后续重结晶提取率不高.

本实验以柴达木盆地某盐湖提钾后老卤为原料, 结合 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图, 开展了酸化、冷冻等工艺技术研究, 并获得了老卤酸

收稿日期: 2012-11-02; 修回日期: 2012-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20836009, 21276194, 21106103); 教育部博士学科点科研专项(2010120811003, 20111208120003)

作者简介: 林陈晓(1989—), 男, 浙江瑞安人, 硕士研究生; 通信作者: 邓天龙, 教授, tldeng@tust.edu.cn.

化冷冻法提取硼酸的最佳工艺参数。

1 实验

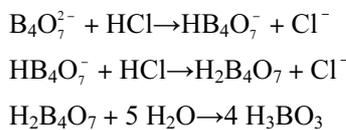
1.1 原料与仪器

盐酸,分析纯,天津市化学试剂一厂;甘露醇、NaOH,分析纯,天津市光复精细化工研究所;EDTA,分析纯,天津市光复科技发展有限公司. 实验用老卤中 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 B_2O_3 的质量分数分别为 7.31%、21.64%、1.64%,密度为 1.35945 g/cm^3 , pH 为 4.84.

雷磁 PHSJ-5 型实验室 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;DE51 型梅特勒-托利多密度计;8S-1 型磁力搅拌器,江苏金坛市环宇科学仪器厂;艾科浦超纯水机,重庆颐洋企业发展有限公司;SHB-B95A 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;LRH 系列生化培养箱,上海一恒科技有限公司;C/BD-199GS 海尔冰柜,青岛海尔特种电冰柜有限公司;X-ray 粉晶衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司.

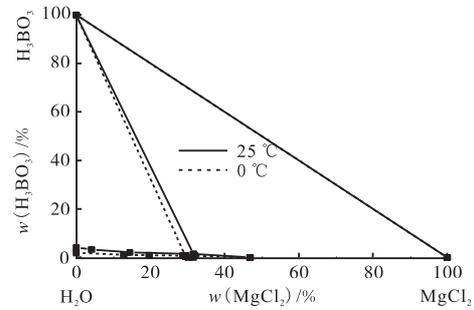
1.2 实验原理

含硼卤水中硼的存在形式极为复杂,如 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 $B_5O_6(OH)_4^-$ 、 $B_6O_7(OH)_4^-$ 等. 大量的实践研究表明:在高矿化度的卤水体系中,硼表观上以复杂的层状 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 形式存在,可用四硼酸根 $B_4O_7^{2-}$ “综合统计”形式来表示;溶液中总硼浓度越高,硼氧配阴离子的聚合度也越大,多聚硼氧配阴离子存在于较高 pH 溶液中;pH 较低时,发生多聚硼氧配阴离子的解聚反应,有利于简单硼氧配阴离子的存在^[7],当 $pH \leq 3.0$ 时,几乎全部以 $B(OH)_3$ 的形式存在^[8]. 利用盐酸酸化提钾母液,其酸化过程的反应机理为

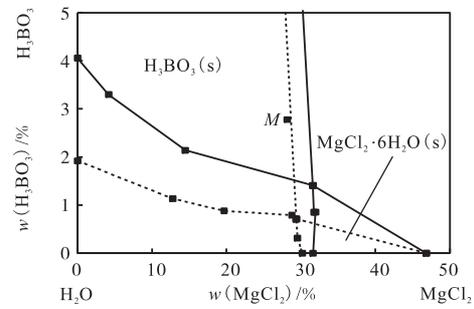


柴达木盆地某盐湖提钾后的老卤中 B_2O_3 的质量分数为 1.64%,加盐酸酸化制取硼酸,调节 pH,可视其为 H_3BO_3 - $MgCl_2$ - H_2O 体系. 应用孟令宗等^[9]报道的在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 H_3BO_3 - $MgCl_2$ - H_2O 体系溶解度数据,绘制了相应的相图,如图 1 所示. 酸化后卤水组成点位于相图中 M 点,其组成(质量分数)为 H_3BO_3 2.78%、 $MgCl_2$ 28.15%、 H_2O 69.07%. 由图 1 可见, M 点位于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 相图的硼酸结晶区内,硼酸和水氯镁石两固相分界线附近,若温度低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$,

可能有水氯镁石共析. 室温 (25 ± 2) $^\circ\text{C}$ 条件下,卤水经酸化后,高聚硼酸盐转化为硼酸析出. 冷冻至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,硼酸结晶区扩大,结晶析出更多硼酸. 按此推算,硼酸的溶解度随着温度降低而减少,进一步冷冻能析出更多的硼酸,有利于提高硼酸的回收率.



(a) 整体图



(b) 局部放大图

图 1 H_3BO_3 - $MgCl_2$ - H_2O 体系 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 相图

Fig. 1 Phase diagram of H_3BO_3 - $MgCl_2$ - H_2O system at $0\text{ }^\circ\text{C}$ and $25\text{ }^\circ\text{C}$

1.3 实验方法

实验工艺流程如图 2 所示.

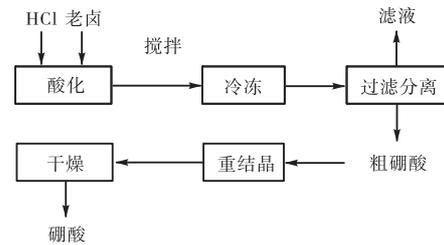


图 2 老卤提取硼酸实验工艺流程图

Fig. 2 Flowchart of boric acid recovery from mother liquor

取一定量提钾后老卤于烧杯中,置于磁力搅拌器上,在一定的搅拌速度下缓慢滴加质量分数为 36%~38% 的浓盐酸. 加酸完毕后继续搅拌 3~5 min,置于电冰柜中冷冻,抽滤分离固液相,封装湿固相于聚乙烯袋中并称其净质量,并取出定量固相样品进行化学分析和 XRD 鉴定. 取湿固相进行重结晶实验,干燥

后取样分析其纯度。

2 结果与讨论

2.1 老卤 pH 与加酸量的关系

以 400 mL 老卤为原料,其 pH 与加酸量关系如图 3 所示。卤水初始 pH = 4.84, pH 随盐酸的加入呈现规律性的变化。当溶液 pH 接近 1.82 时达极小值点 A,然后快速上升至 2.06 达极大值点 B。继续滴加盐酸, pH 迅速下降。pH 曲线的变化规律是由于老卤在反应过程中产生多硼酸,而随着酸度增高,多硼酸水解形成硼酸,与文献[10]研究结果一致。

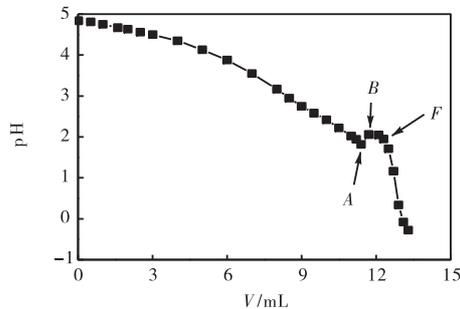


图 3 老卤 pH 随盐酸加入量变化关系

Fig. 3 Relationship between amounts of HCl added vs. pH

2.2 老卤中硼含量与 pH 的关系

卤水酸化过程溶液 pH 对硼含量(以 B_2O_3 计)的影响如图 4 所示。

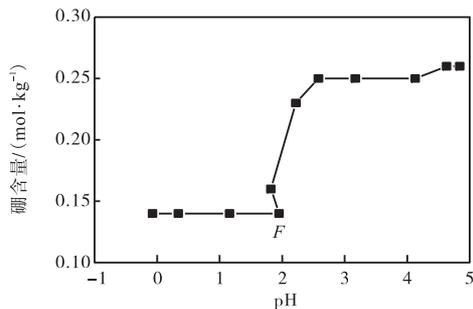


图 4 老卤中硼含量与 pH 关系

Fig. 4 Relation of pH value and boron concentration

由图 4 可知,随着盐酸不断加入,卤水中硼含量逐渐降低,当 pH 降至 2.5 左右时,硼酸开始析出;当 pH 下降至 F 点(pH = 1.95),再继续加酸,硼含量保持不变。说明硼酸结晶完全,硼酸的回收率基本保持稳定。因此,选择 F 点为盐酸的最适宜加入量, pH 的控制点为 1.95, 盐酸耗量 12.8 mL, 即 $V_{HCl} : V_{\text{卤水}} = 4 : 125$ 。

2.3 冷冻温度和冷冻时间与硼酸回收率的关系

加酸反应在室温条件下进行, 120 r/min 搅拌 3 ~ 5 min 后将母液放置在一定温度下冷冻, 冷冻时间包括溶液的降温时间和维持恒定温度的时间。若冷冻时间太短, 母液中的硼酸无法充分析出, 硼酸晶体总量变少; 若冷冻时间过长, 溶液冷冻现象越明显, 增加后续过滤分离所需时间。冷冻时间与回收率之间的关系如图 5 所示。当冷冻时间小于 3 h, 硼酸的回收率随着冷冻时间的增加而升高, 3 h 后趋于稳定。故本实验中确定最佳冷冻时间为 3 h。冷冻后进行低温固液分离, 固相在室温条件下置于干燥器干燥 24 h 后, 测得粗产品硼酸纯度为 87.3%, 主要含硼酸和少量水氯镁石, 单次酸法析出硼酸, 硼的回收率为 75.6%。

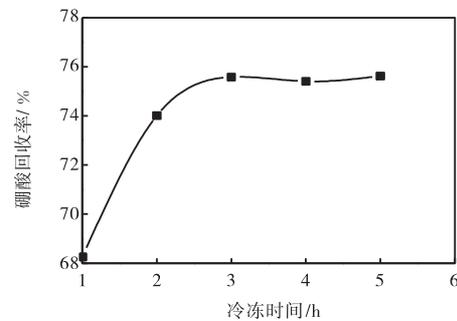


图 5 0 °C 下冷冻时间与硼酸回收率的关系

Fig. 5 Effect of freezing time for boric acid recovery at 0 °C

值得一提的是, 若将酸化后的母液控制在 -10 °C 冷析硼酸, 冷冻时间延长至 5 h, 硼酸回收率可达 80.5%, 较之 0 °C 下冷析硼酸, 硼酸回收率提高了约 5%, 冷析固相中有少量水氯镁石析出, 粗硼酸产品经干燥器干燥 24 h 后测其纯度为 79.6%。此外, 在最佳加酸条件和最佳冷冻条件下, 本实验还获得了室温 ($25 \pm 2\text{ °C}$) 下和 15 °C 时硼酸的单次回收率, 分别为 52.3% 和 58.9%, 结果见表 1。由表 1 可知, 硼酸的回收率随着冷冻温度的降低逐渐升高; 结合相图, 计算了 25 °C 和 0 °C 下硼酸的理论回收率, 实验值与理论计算结果吻合较好(偏差小于 3%)。

表 1 冷冻温度与硼酸回收率的关系

Tab. 1 Effect of refrigeration temperature on boric acid recovery

温度/°C	回收率/%	
	实验值	理论值
25	52.3	50.05
15	58.9	—
0	75.6	74.90
-10	80.5	—

柴达木盆地夏季(6—8月)太阳辐射强,降水量少,气候干燥,卤水自然蒸发较快,是湖区生产的高峰期。气温最高在7月份,平均为15~17℃,夜间可降至0℃以下^[11];另一方面,考虑到粗硼酸产品质量和回收率,选择最佳冷冻条件为0℃冷冻3h。

2.4 重结晶及固相鉴定

本实验中提取的粗硼酸湿固相,其纯度 $\geq 60\%$,其中含有母液夹带,需要进一步精制硼酸。本实验采用重结晶的方法提纯。准确称取10g湿固相样品到100mL去离子水中,加热至60~80℃,120r/min搅拌5~10min使其粗固相充分溶解,室温下静置冷却10h后过滤。产品经干燥后纯度可达99.2%,取样进行XRD鉴定,谱图如图6所示。XRD鉴定结果表明,重结晶样品XRD图谱与硼酸标准图谱吻合。

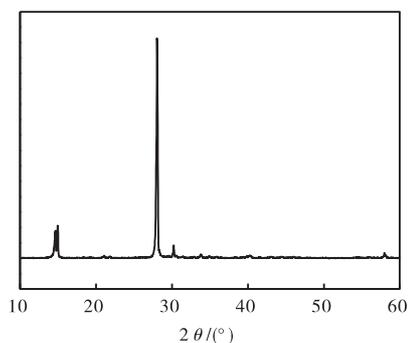


图6 硼酸样品的XRD谱图
Fig. 6 XRD pattern of boric acid

3 结 语

针对柴达木盆地某盐湖提钾后老卤,探索了老卤酸化-冷冻提取硼酸的工艺。在相图理论的指导下,获得了酸化冷冻法提取硼酸的最佳工艺条件: $V_{\text{HCl}} : V_{\text{卤水}} = 4 : 125$,0℃冷冻3h。在该条件下,单次硼回收率在75%以上,干燥后的粗硼酸纯度为87.3%,重结晶产品经干燥后纯度可达99%以上。-10℃硼酸回

收率高于0℃硼酸的结晶度,但冷冻时间长,能耗较高,产品纯度低。实际回收率与理论回收率偏差小于3%,理论值与实验值吻合,说明 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系对于盐湖老卤酸法提取硼酸具有指导作用。值得注意的是,经过酸化冷冻法提取硼酸后,还有部分硼残留在析硼母液中,尚待进一步提取,以便为提取硼酸后母液的后续提锂工艺对接创造条件。

参考文献:

- [1] 闫春燕,邓小川,孙建之,等. 硼的分离方法研究进展[J]. 盐湖盐与化工,2005,34(5):27-30.
- [2] 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,2005,34(5):5-7.
- [3] Lin C X, Gao D L, Guo Y F, et al. Boron recovery from the liquid mineral resources [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 549: 349-352.
- [4] 杨卉芑,李琦,王秋霞,等. 从盐湖卤水中回收硼的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2002(4):39-42.
- [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] 杨鑫,徐徽,陈白珍,等. 盐湖卤水硫酸法提取硼酸的工艺研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报,2008,31(1):72-77.
- [7] 张爱芸,姚燕. 硼酸盐水溶液中硼物种的存在形式及影响因素[J]. 盐湖研究,2007,15(2):50-56.
- [8] 李春利,张根旺,刘翠茹. 含镁卤水中硼酸络合萃取的盐析效应研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(30):14547-14548.
- [9] 孟令宗,邓天龙. 制取硼酸的相图工艺过程解析[J]. 盐业与化工,2008,37(1):18-21.
- [10] 张金才. 盐湖浓缩卤水提硼的部分实验研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2005.
- [11] 傅小城,王芳,王浩,等. 柴达木盆地气温降水的长序列变化及与水资源关系[J]. 资源科学,2011,33(3):408-415.

责任编辑:周建军