

DOI:10.12119/j.yhj.201903007

用离心萃取器从罗布泊盐湖卤水中萃取硼的研究

胡湖生

(清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘要:研究了用2-乙基己醇作萃取剂从高浓度氯化镁卤水中萃取硼的工艺。先用分液漏斗通过单因素和正交实验优化了萃取与反萃取的工艺条件,作出了萃取与反萃等温线。结果表明,萃取最佳条件:pH=1.8,盐(MgCl₂)浓度28%以上;反萃pH大于2.3。由McCabe-Thiele图解法得到逆流萃取和反萃取级数分别为3和4级。然后用8台Φ20 mm离心萃取器进行了连续逆流萃取与反萃取硼的实验。结果表明,离心萃取器在较大的流比和转速范围内级效率达到99%以上;用4台离心萃取器进行连续逆流萃取,硼的总萃取率达到96.9%;负载有机相用4台离心萃取器进行连续逆流反萃取,硼的总反萃取率达到99.8%。

关键词:卤水;硼;2-乙基己醇;溶剂萃取;离心萃取器

中图分类号:0658.2

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0052-10

硼及其化合物广泛应用于国民经济各个部门,如生产硼砂、制造钕铁硼永磁材料、硼酸铅耐热玻璃、硼化钛电极材料、碳化硼硬质合金、氮化硼陶瓷等。硼元素的主要来源是固体硼矿、以及海水与盐湖卤水。盐湖卤水在提取氯化钾后可方便地得到含硼的氯化镁卤水(含硼0.1~20 g/L),是提取硼的重要原料。从卤水中提取硼的方法有酸化沉淀法^[1]、离子交换法^[2-6]、萃取法^[7-10]等。但目前萃取法提取硼还未实现工业化应用。

在卤水中硼以多元硼酸形式存在。目前已研究过的硼萃取剂有邻苯二酚、一元醇(2-乙基己醇^[11-12]、2-丁基-1-n-辛醇^[13]、β支链伯醇(A1416)^[14]及异戊醇^[15])和二元醇(1,3-壬二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丙基-1,3-庚二醇、2-丁基-1,3-辛二醇、2-异丙基-6-甲基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,5-三甲基-1,3-己二醇)^[16-19],其中醇类对硼的萃取具有很高的选择性,例如,硼对钠、钾、钙或镁的分离系数高达500~50 000^[7]。一般地,二元醇的萃取效率比一元醇高,但二元醇的价格更贵得多,且二元醇在煤油中溶解度有限、易分

层^[20]。文献报道的基本只是用分液漏斗进行的小型萃取实验,且只限于工艺条件的优化。由于卤水含盐浓度和黏度都很高,一般的萃取设备(如混合澄清槽,萃取塔)很难实现水相和有机相的充分搅拌混合与良好分相。为了实现产业化,必须用可能实现工业化的萃取设备(如强力混合的离心萃取器)进行模拟实验。这类研究较少,高成花等以青海省东台吉乃尔盐湖酸化提硼母液为原料,研究了异辛醇萃取硼的工艺^[21]。本文以我国新疆罗布泊盐湖含硼的高浓度氯化镁卤水为料液,以便宜易得、萃取效果较好的2-乙基己醇作为萃取剂,先用分液漏斗优化了萃取与反萃取硼的工艺条件,然后用若干台离心萃取器进行了连续萃取与反萃取硼的串级实验研究。

1 实验部分

1.1 化学试剂与原料

卤水,我国新疆罗布泊盐湖提钾后的老卤,含MgCl₂ 34.3%, [H₃BO₃] 1.9 g/L, 25℃密度1 311 kg/m³,黏度9.2 mPa·s,组成见表1。

收稿日期:2018-05-19;修回日期:2018-07-14

作者简介:胡湖生(1965-),出生于江西宁都,男,高级工程师,硕士,研究方向:化工冶金,溶剂萃取技术。E-mail: huluhshenghs@

126.com。

表1 新疆罗布泊盐湖卤水组成

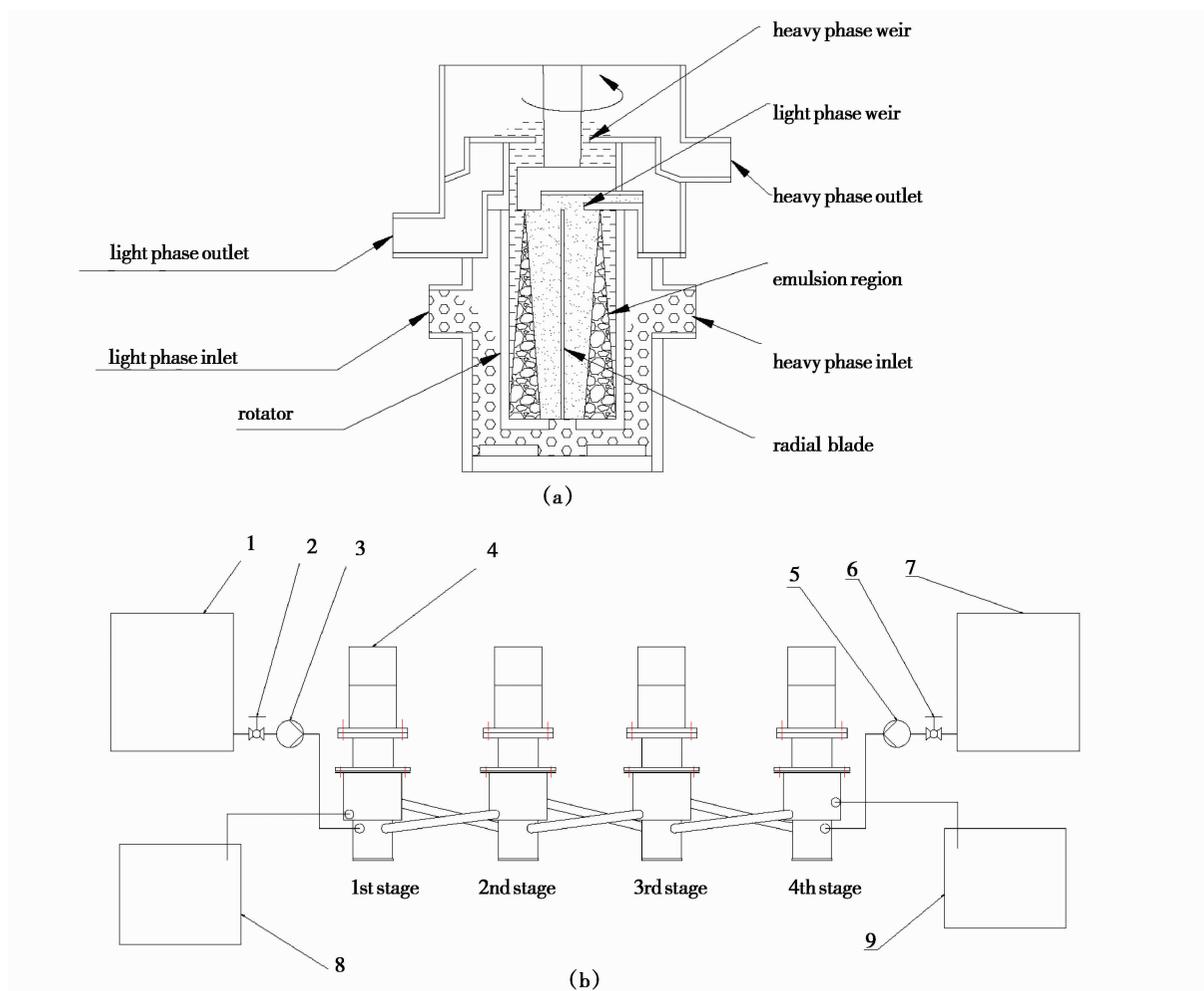
Table 1 Composition of saline lake brine in Lopnor

组成	H ₃ BO ₃	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Na ⁺
C/(g/L)	1.9	117.3	355.0	14.8	0.44	12.2

化学试剂,2-乙基己醇、甘露醇、硫酸钡(分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司);乙二胺四乙酸二钠(EDTA二钠,分析纯,天津市科蜜欧化学试剂开发中心)。稀释剂,磺化煤油(市售航空煤油经过磺化处理)。实验用水,无离子水。

1.2 实验装置

(1)研究工艺条件的实验装置。萃取与反萃取时有机相与水相的接触用分液漏斗,并用SHA-CA型数显水浴恒温振荡器(常州普天仪器制造有限公司生产)进行震荡。



(a) 离心萃取器的结构图;(b) 串级萃取萃取器连接图:1-料液桶,2,6-阀门,3,5-蠕动泵,4-离心萃取器,7-空载有机相桶,8-负载有机相桶,9-萃余液桶

(a) interior structure of annular centrifugal extractor; (b) connection diagram of multistage annular centrifugal extractors: 1 - feeding tank, 2,6 - valves, 3,5 - peristaltic pump, 4 - annular centrifugal extractors, 7 - tank for stripped organic phase, 8 - tank for loaded organic phase, 9 - raffinate tank

图1 离心萃取器的实验装置

Fig. 1 Apparatus of annular centrifugal extractors

(2)连续萃取与反萃取工业化模拟设备。离心萃取器(转鼓直径 $\Phi 20$ mm,自制)8台,配置相应的电机调速器;计量泵(蠕动泵,流速 $0.3 \sim 300.0$ mL/min)2台。

离心萃取器的结构如图 1(a)所示。本离心萃取器是环隙式转筒离心萃取器。料液(水相)与有机相从萃取器的外壳进入,在转鼓高速旋转下快速混合,并形成泰勒漩涡,然后从转鼓底部入口进入转鼓。进入转鼓之前受到外壳底面上的防漩涡挡板作用,加剧了混合。混合液体进入转鼓后在强离心力作用下快速分相,重相被甩向转鼓内侧边缘,从重相堰流出;轻相被挤向转鼓中心,经过轻相堰流出。多台离心萃取器的串级萃取与反萃的实验装置如图 1(b)所示。

1.3 分析方法

H_3BO_3 用甘露醇-NaOH 滴定法测定; Cl^- 用莫尔法测定; SO_4^{2-} 用硫酸钡重量法测定; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用 EDTA 容量法测定; Na^+ 用原子吸收光谱法测定; K^+ 用四苯硼钠-季铵盐容量法测定。

1.4 实验方法

先研究萃取与反萃工艺条件,将水相(卤水或反萃剂)与有机相(空载或负载萃取剂)按所需相比加入 100 mL 分液漏斗、置于水浴恒温振荡器上振荡混合 3 分钟,静置分相 10 分钟后用甘露醇-NaOH 滴定法分析水相(萃余液)的 H_3BO_3 浓度,有机相中硼的浓度由差减法求得。

然后用 8 台离心萃取器进行 4 级连续逆流萃取与 4 级连续逆流反萃实验,验证所得的工艺条件、总萃取效率与总反萃效率,以及离心萃取设备的适用性。

2 实验结果与讨论

在使用离心萃取器进行连续萃取试验之前,需要用分液漏斗进行萃取实验,优化萃取工艺条件。

2.1 萃取的主要影响因素

用 2-乙基己醇从卤水中萃取硼酸的萃取效率主要取决于萃取因子,即萃取分配比与流比的

乘积。为了使萃取硼酸有一定的浓缩比,流比的调节范围是有限的。为了获得较高的萃取率,关键是要有较高的分配比,而流比的选择必须依据萃取分配比大小而定。萃取反应是: $(H_3BO_3)_{aq} + (ROH)_{org} = (ROH \cdot H_3BO_3)_{org}$ 。影响萃取分配比的主要因素是有机相中 2-乙基己醇的浓度、水相 pH 值、盐析效应、混合时间等,而相比的影响主要是通过 pH 值的影响而起作用。

2.1.1 混合时间的影响

实验时,用浓盐酸调节卤水(水相)成 $pH = 1.05$,采用有机相萃取剂 2-乙基己醇浓度 $C_{iso} = 50\%$ (vol),两相相比 $R_s (= O/A, O$:有机相体积; A :水相体积) = 1/1,改变两相混合时间 t 进行萃取实验。实验结果(见图 2)表明,萃取反应很快达到平衡,当 $t = 0.5$ min 时硼的萃取率达到最大。

2.1.2 萃取剂浓度的影响

实验时,2-乙基己醇用磺化煤油稀释成不同浓度作有机相,研究萃取剂浓度与相比对萃取效率的影响。

实验证明,萃取分配比 $D (D = C_{aq}/C_{org}, C_{aq}$ 与 C_{org} 是硼在水相与有机相中的浓度(以 H_3BO_3 计,单位:g/L)几乎随有机相中 2-乙基己醇的浓度升高而线性增加,可以拟合成以下方程式(1)(相比 $R_s = 1/1$):

$$D = 0.1373 \times C_{iso} + 1.4432, R^2 = 0.9823, \quad (1)$$

式(1)中 C_{iso} 是有机相中 2-乙基己醇的浓度,% (vol)。太高的萃取剂浓度使有机相黏度增加,使传质速度变慢和分相变困难,合适的浓度 $C_{iso} = 50\%$ (vol)。

相比 R_s 对萃取率的影响明显,但对萃取分配比影响不大,可能是因为相比的改变对 pH 的改变不明显之故;而相比对萃取百分比的影响非常显著, $R_s = 0.5 \rightarrow 2$ 时单级萃取率从 75% \rightarrow 94.9%。

2.1.3 水相 pH 的影响

实验时,用浓盐酸和 20% NaOH 溶液调节卤水(水相)成不同的 pH 值。实验证明,水相 pH 的变化对萃取分配比 D 的影响非常显著: D 随 pH 值减小而线性增大(见图 3)。为了获得较高的萃取分配比($D \geq 8$),以便获得较高的萃取浓缩比,应严格控制水相 $pH = 1.2 \sim 5.0$ 之间,最佳为

1.8。因为酸性条件下硼酸盐水解成硼酸,有利于被2-乙基己醇萃取。

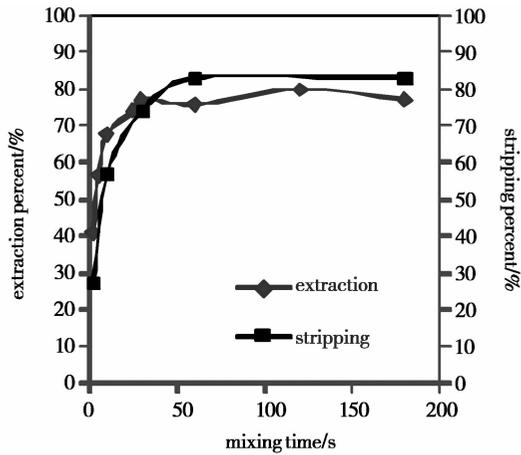


图2 混合时间的影响(萃取: $\text{pH} = 1.05$, $R_s = 1$, $C_{iso} = 50\%$ (vol); 反萃: $R_f = 1$, $C_{NaOH} = 0.02 \text{ mol/L}$)
 Fig. 2 Effect of mixing time (extraction: $\text{pH} = 1.05$, $R_s = 1$, $C_{iso} = 50\%$ (vol); stripping: $R_f = 1$, $C_{NaOH} = 0.02 \text{ mol/L}$)

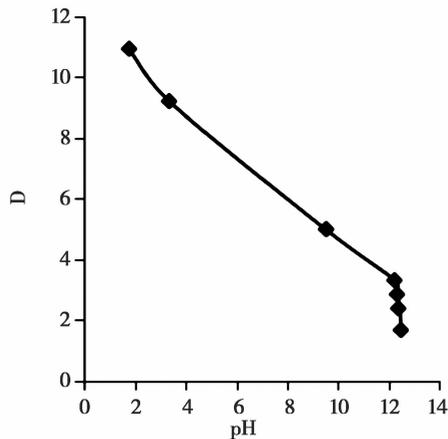


图3 水相 pH 的影响 ($R_s = 1$, $m(\text{MgCl}_2) = 4.5 \text{ mol/kg}$)
 Fig. 3 Effect of the aqueous phase pH ($R_s = 1$, $m(\text{MgCl}_2) = 4.5 \text{ mol/kg}$)

2.1.4 盐效应的影响

醇类萃取硼酸,属于络合萃取。在水相中盐的浓度增加会降低水相的介电常数,从而减低硼酸在水中的溶解度,故有利于醇类对硼酸的萃取,这就是所谓的“盐析效应”。图4显示,盐(MgCl_2)浓度的影响非常显著,硼(以 H_3BO_3 计,单位: g/L)的萃取分配比(D)随盐浓度的增加而急剧上升。卤水含氯化镁 4.1 mol/kg (28%) 以

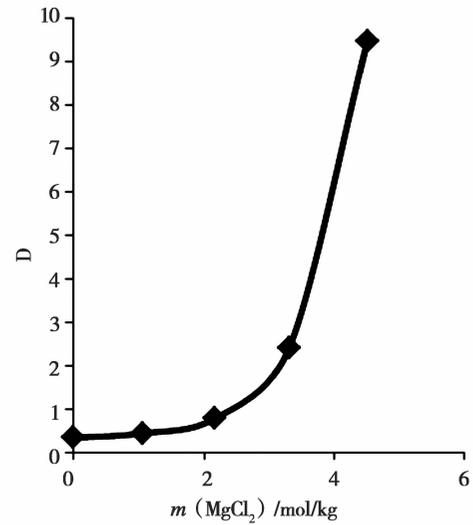


图4 盐析效应的影响 ($R_s = 1$, $\text{pH} = 1.05$)
 Fig. 4 Effect of salt - effect ($R_s = 1$, $\text{pH} = 1.05$)

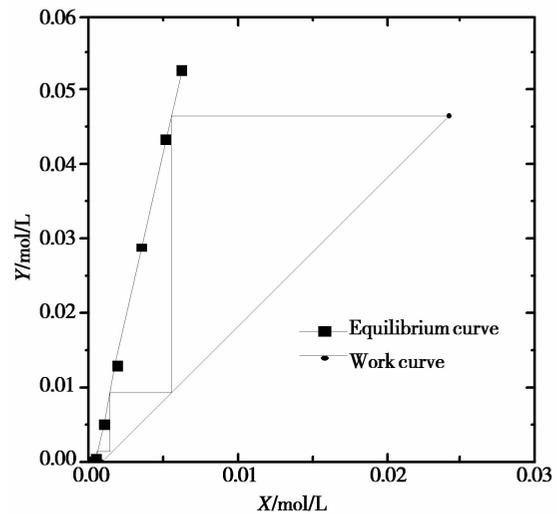


图5 萃取等温线 ($\text{pH} = 1.8$)
 Fig. 5 Extraction isothermal curve ($\text{pH} = 1.8$)

上时 $D \geq 8$ 。经典的盐析公式^[22]:

$$\ln \frac{x}{x_0} = km, \quad (2)$$

(2)式中, x, x_0 分别是料液(水相)含盐与不含盐情况下用相同萃取剂浓度的有机相、在相同相比 R_s 下萃取后的萃余液中硼的浓度(以 H_2BO_3 计,单位: mol/L), m 是盐 (MgCl_2) 的浓度(单位: mol/kg)。若硼的浓度 x 用分配比表达 ($x = x_f / (R_s D + 1)$), x_f : 料液(萃前水相)含硼的浓度,

mol/L), 则(2)式转变为(3)式:

$$\ln \frac{R_s D + 1}{R_s D_0 + 1} = km, \quad (3)$$

D, D_0 是含盐与不含盐情况下的分配比。将图 3 的曲线($R_s = 1$)按(3)式拟合成指数项为线性的指数函数, 得到(4)式:

$$\ln \frac{D + 1}{D_0 + 1} = 1.533 m \quad R^2 = 0.858 5, \quad (4)$$

可见, (4)式相关系数太低($R^2 = 0.858 5$)。然而, 若拟合成指数项为二次曲线的指数函数(5)式或(6)式, 则得到很高的相关系数(分别为 $R^2 = 0.997 7$ 和 $0.998 9$)。

$$\ln \frac{D + 1}{D_0 + 1} = 0.471 5 m^2 + 0.566 8 m + 1.104$$

$$R^2 = 0.997 7, \quad (5)$$

$$\ln \frac{D}{D_0} = 0.140 5 m^2 + 0.117 2 m - 0.010 2$$

$$R^2 = 0.998 9, \quad (6)$$

因此, 用经典的盐析公式描述硼的萃取分配比并不合适, 而用指数项为二次曲线的指数方程(5)式或(6)式描述则非常合适。

2.1.5 萃取正交实验

在以上单因素优化的基础上, 进行了 4 因素 3 水平的正交实验, 以进一步优化条件, 实验结果及其极差分析见表 2。由表 2 可见, 当从单级萃取率来考察时, 主要影响因素是水相 pH, 其次是相比 $R_s (= O/A)$, 萃取剂浓度 C_{iso} 和混合时间 t ; 从分配比 D 来考察时, 主要影响因素是 C_{iso} , 其次是 pH, R_s 和 t ; 综合考察两个指标后, 最佳条件是: 水相 pH = 2, $R_s = 1$, $C_{iso} = 40\%$ (vol), $t = 1$ min。可见, 最佳条件与前面的单因素实验所得结论是基本一致的。

表 2 萃取硼的正交实验结果^①

Table 2 The results of orthogonal test for extraction of boron^①

factors	A		B		C		D		Index	
Test number	C_{iso} /% (vol)		pH		R_s		t /min		Extraction percent/%	Distribution ratio D
1	30		1		1		0.5		71.91	2.56
2	30		2		0.5		1		74.58	5.87
3	30		3		0.33		3		31.11	1.37
4	40		1		0.5		3		68.56	4.36
5	40		2		0.33		0.5		73.25	8.30
6	40		3		1		1		73.25	2.74
7	50		1		0.33		1		55.86	3.83
8	50		2		1		3		82.61	4.75
9	50		3		0.5		0.5		53.18	2.27
i	177.60	9.80	196.33	10.76	227.77	10.05	198.34	13.13		
ii	215.06	15.40	230.44	18.92	196.33	12.50	203.69	12.44	T = 584.31	T = 36.05
iii	191.65	10.86	157.54	6.38	160.21	13.50	182.29	10.48		
K_i	59.20	3.27	65.44	3.59	75.92	3.35	66.11	4.38	u = 64.92	u = 4.01
K_{ii}	71.69	5.13	76.81	6.31	65.44	4.17	67.90	4.15		
K_{iii}	63.88	3.62	52.51	2.13	53.40	4.50	60.76	3.49		
R	12.48	5.60	24.30	4.18	22.52	1.15	7.13	0.88	Factors main→subordinate	
Best evels	40	40	2	2	1	0.33	1	0.5	B; C, A, D	A; B, C, D

① i, ii, iii: sum of the index at the same level; K_i : mean value of each level; R: extremum difference of each factor; R_s : two phase volume ratio ($= O/A$); T: sum of each index; u: mean value of each index.

2.1.6 萃取等温线

实验证明,固定水相 pH = 1.8 时,萃取分配比随水相含硼浓度的增加而显著增加。因此,含硼浓度越高越有利于萃取。也就是说,当含硼浓度很低时,萃取效果会变差。或者说,连续萃取水相中的硼时,总萃取率会达到一个极限值。

图 5 是在控制水相 pH = 1.8 的条件下所得的萃取等温线。可见,萃取平衡线与操作线之间间隔较大,所需萃取级数较少。由于萃取分配比 (D) 随含硼浓度变化较大,在相比 $R_s (= O/A)$ 恒定下萃取因子 $E (= DR_s)$ 不是常数,故严格地说不能用 Kremser 公式(7)计算逆流萃取理论级数 n 。

$$q_n = \frac{E - 1}{E^{n+1} - 1}, \quad (7)$$

其中 q_n - 萃余分数, E - 萃取因子。但若取一平均分配比 D (如取 $D = 5$), 且假设相比 R_s 不变, 则可用(7)式粗略地估算 n 。当萃取率为 99% 时可估算出理论级数 $n = 3$ 。

另外,可用 McCabe-Thiele 图解法由图 5 求出逆流萃取理论级数 n , 结果是 $n \approx 3$ (级)。

2.2 反萃的主要影响因素

负载有机相用 NaOH 溶液反萃硼酸的反应式: $(3\text{NaOH})_{\text{aq}} + (\text{ROH} \cdot \text{H}_3\text{BO}_3)_{\text{org}} = (\text{ROH})_{\text{org}} + (\text{Na}_3\text{BO}_3)_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。从负载有机相中反萃硼酸的主要因素是水相 pH 值(它决定于反萃剂的用量,即反萃剂浓度与反萃相比 $R_f (= A/O)$ 的乘积)和混合时间等。

2.2.1 反萃混合时间的影响

在固定相比 $R_f (= A/O) = 1.0$ 的条件下,采用 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液对负载有机相进行反萃。实验结果(见图 2)表明,反萃反应很快达到平衡。两相混合时间 $t = 1.0$ min 时硼的反萃率达到最大。

2.2.2 反萃水相 pH 的影响

在固定相比 $R_f = 1.0$ 的条件下,采用不同浓度的 NaOH 溶液对负载有机相进行反萃,测定平衡水相(反萃液)的 pH 值、反萃分配比 $D_f (= C_{\text{aq}}/C_{\text{org}})$ 和反萃率。结果表明,在反萃剂浓度为 0 (即纯水)时就有一定的反萃分配比 $D_f = 3.7$ 和反萃率(77%),且反萃分配比随 NaOH 浓度的增加而

显著增加(见图 6),当 NaOH 浓度达到 0.05 mol/L 时,单级反萃率达到 90.6%。反萃分配比 D_f 随 NaOH 浓度的增加而线性增加,可以拟合成以下方程式(8)(反萃相比 $R_f = 1.0$):

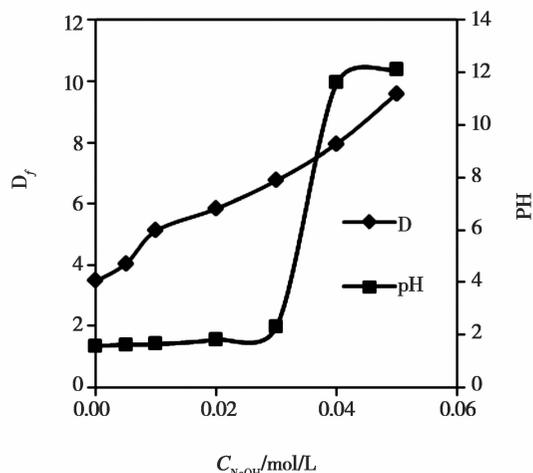


图 6 反萃剂浓度的影响 ($R_f = 1.0$)

Fig. 6 Effect of stripping agent concentration ($R_f = 1.0$)

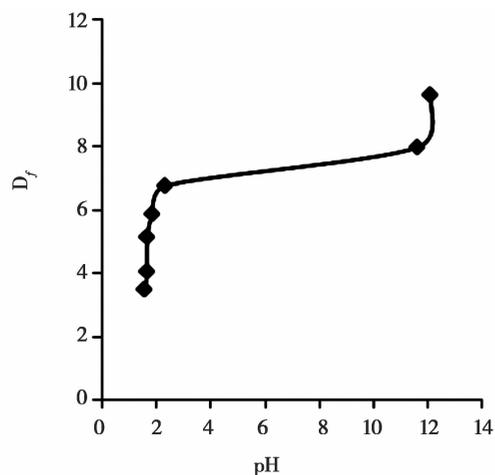


图 7 反萃水相 pH 的影响 ($R_f = 1.0$)

Fig. 7 Effect of stripping aqueous phase pH ($R_f = 1.0$)

$$D_f = 115.51C_{\text{NaOH}} + 3.5598 \quad R_2 = 0.9870, \quad (8)$$

式(8)中 C_{NaOH} 是反萃剂 NaOH 的浓度, mol/L。

NaOH 溶液浓度对萃取效率的影响本质上是 pH 值对反萃分配比 D_f 的影响(见图 7)。可见, D_f 随 pH 值增加而急剧增加; 当水相 pH 值大于 2.3 时, $D_f \geq 6.7$ 。故反萃过程控制水相 pH = 2.3 以上, 具有很高的反萃分配比。

2.2.3 反萃正交实验

进行了 3 因素 3 水平的反萃正交实验, 实验结果及其极差分析见表 3。由表 3 可见, 无论从单级反萃率还是反萃分配比 D 来考察, 影响因素

的次要都是相比 $R_f (= A/O) \rightarrow$ 混合时间 $t \rightarrow$ NaOH 浓度 C_{NaOH} 。最佳条件是相比 $R_f = 1.0, t = 2 \text{ min}$ 和 $C_{NaOH} = 0.10 \text{ mol/L}$ 。

表 3 硼反萃的正交实验结果^②Table 3 The results of orthogonal test for stripping of boron^②

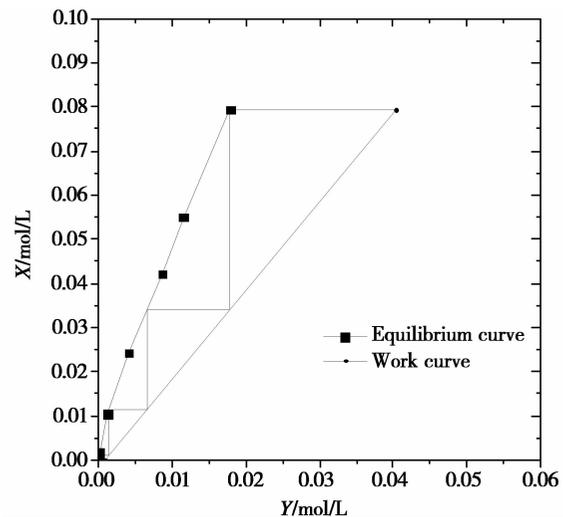
factors	A		B		C		Index	
Test number	C_{NaOH} /mol/L		R_f		t/min		Stripping percent/%	Distribution ratio D_f
1	0.02		0.33		1		57.39	4.04
2	0.02		0.5		2		79.97	7.98
3	0.02		1		3		89.53	8.55
4	0.05		0.33		3		68.11	6.41
5	0.05		0.5		1		41.71	1.43
6	0.05		1		2		92.59	12.50
7	0.1		0.33		2		58.92	4.30
8	0.1		0.5		3		79.97	7.98
9	0.1		1		1		92.59	12.50
i	226.89	20.58	184.42	14.75	191.69	17.97		
ii	202.40	20.34	201.64	17.40	231.48	24.79	$T = 660.78$	$T = 65.70$
iii	231.48	24.79	274.72	33.55	237.60	22.94		
K_i	75.63	6.86	61.47	4.92	63.90	5.99	$u = 73.42$	$u = 7.30$
K_{ii}	67.47	6.78	67.21	5.80	77.16	8.26		
K_{iii}	77.16	8.26	91.57	11.18	79.20	7.65		
R	9.69	1.48	30.10	6.27	15.30	2.27	Factors main \rightarrow subordinate	
Best evels	0.1	0.1	1	1	3	2	B; C, A	B; C, A

i, ii, iii: sum of the index at the same level; K : mean value of each level; R : extremum difference of each factor; R_f : two phase volume ratio ($= A/O$); T : sum of each index; u : mean value of each index.

2.2.4 反萃等温线

配制了不同含硼浓度的负载有机相用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液进行的反萃取 ($R_f = 1.0$), 实验证明, 反萃分配比 (D_f) 随有机相含硼浓度的增加而先增加而后减小, 但反萃分配比都大于 4, 说明反萃是有效的。

反萃等温线见图 8。可见, 反萃平衡线与操作线之间间隔较大, 所需反萃级数较少。可用 McCabe-Thiele 图解法可由图 8 求出逆流反萃级数约为 4 级。

图 8 反萃等温线 ($R_f = 1.0$)Fig. 8 Stripping isothermal curve ($R_f = 1.0$)

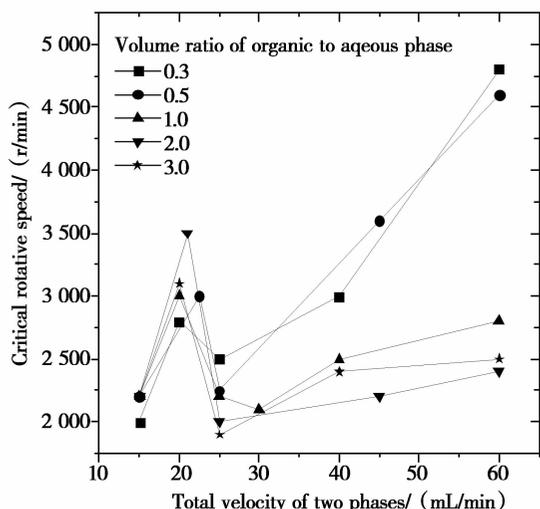


图9 离心萃取器水力学试验

Fig. 9 Hydraulics of annular centrifugal extractors

2.3 单台离心萃取器流体力学性能

试验目的是考察离心萃取器对高黏度、高浓度的氯化镁卤水料液的适用性。在进行用离心萃取器从卤水中萃取硼酸的实验之前,需要获得离心萃取器流体力学性质与传质的级效率。

首先考察单台离心萃取器的流体力学性能。卤水先用浓盐酸($[HCl] = 30\%$)调节至 $pH = 1.37$ (每100 mL卤水需约1.5 mL浓盐酸)。用两台蠕动泵将此料液和含2-乙基己醇(50% (vol))的空白新鲜有机相以逆流方式打入离心萃取器。由图1(a)可知,离心萃取器转鼓中乳化带的厚度和位置会直接影响两相分相时的夹带程度,其中乳化带的厚度决定于两相的物性(密度、黏度与表面张力等)、两相的流速和转鼓转速的大小,而乳化带的位置则随重相堰直径的改变而改变。本实验对于既定的物料,在固定重相堰直径为11 mm,而两相采用不同流速时,考察了在不同转鼓转速下出口两相的分相情况。要使一相夹带另一相的数量小于某一值(本实验为1%),转鼓转速必须大于某一值,定义此值为临界转速,则实测的临界转速随两相总流量的变化见图9。

由图9可见,在两相总流量为15~60 mL/min范围内,当两相流比 $O/A = 0.3, 0.5, 1.0, 2.0$ 和 3.0 时,临界转速范围分别为2000~4800、2200~4600、2200~2800、2200~2400和1900~2500 r/min。在总流速20 mL/min处

各个流比(O/A)下的临界转速存在一个峰值。在总流速大于25 mL/min时临界流速随总流速增加而增加,且随流比的增加而减小。实验证明,在上述流量范围内,当转鼓转速高于上述临界转速,直至5700 r/min时,两相夹带量都小于1%。

以上数据说明离心萃取器对两相的比重、黏度等物性、总流量和流比都有很大的适用范围。

其次,考察单台离心萃取器的萃取级效率。每5分钟取一次样分析水相出口的硼酸浓度,发现当运行至40分钟以上时,水相出口浓度基本不再变化,即离心萃取器萃取达到了稳定和平衡状态。此萃取率与用分液漏斗在相同相比条件下(萃取达到充分平衡)的萃取率相比较,得到单台离心萃取器的萃取级效率大于99%。

2.4 离心萃取器串级萃取与反萃

用两台蠕动泵将用浓盐酸调节 $pH = 1.37$ 的卤水料液(以流速 $\omega_a = 15.0$ mL/min)和含2-乙基己醇50% (vol)的空白新鲜有机相(流速 ω_o 范围:7.5~15.0 mL/min,依需要而定)按图1(b)所示逆流萃取方式打入离心萃取器,调整离心萃取器转速为3000 r/min。每5分钟测定最后一级离心萃取器水相出口(萃余液)的硼酸浓度一次,若硼酸浓度基本不再变化,即串级萃取达到了平衡(稳定)状态。结果表明,运行40分钟可达到稳定状态。

图10展示了用离心萃取器每次运行60分钟时的4级逆流连续萃取实验结果。由图10可见,流比 $R_s (= O/A)$ 对总(累计)萃取率影响是显著的,当 $R_s = 0.5, 0.67$ 和 1.0 时,4级总的硼(酸)萃取率分别为86.2%、95.7%和95.9%。当流比 R_s 从0.67增加至1.0时,总萃取率增加不显著,所以可以认为最佳流比是 $R = 0.67$ 。

反萃实验时,仍用图1(b)所示的4台离心萃取器,将空白有机相换成负载硼酸的有机相,将料液水相换成0.05 mol/L的NaOH溶液。图11展示了负载硼有机相用离心萃取器连续反萃的实验结果。可见,4级逆流连续反萃中,当反萃流比 $R_r (= A/O) = 0.5$ 时,硼(酸)的反萃效率达到了99.8%。在萃取和反萃过程中,硼的总浓缩倍数为3倍。

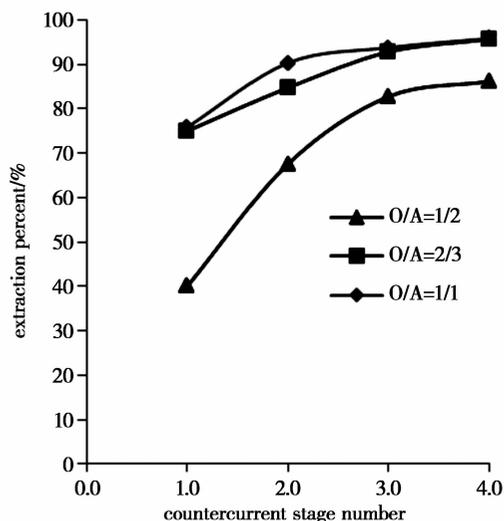


图 10 连续逆流萃取

Fig. 10 Successively countercurrent extraction

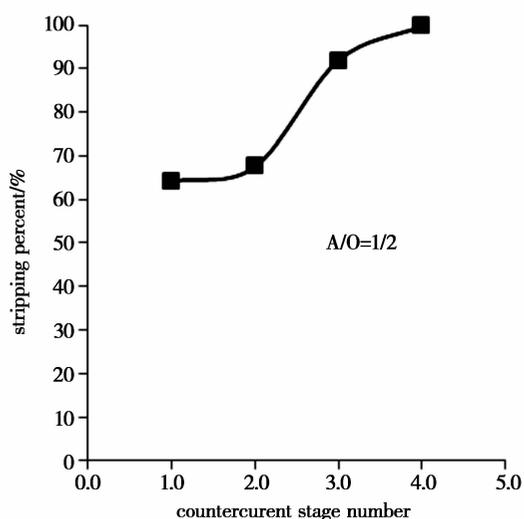


图 11 连续逆流反萃取

Fig. 11 Successively countercurrent stripping

3 结 论

1) 我国新疆罗布泊盐湖提钾后的含硼老卤, 用 2-乙基己醇萃取其中的硼是有效的。

2) 为了获得较高的萃取分配比 ($D \geq 8$), 应严格控制水相 pH = 1.2 ~ 5.0 之间, 最佳为 1.8; 料液的盐浓度应控制在 28% 以上。反萃剂 NaOH 浓度以 0.05 mol/L 为宜。

3) 离心萃取器适合用于从高浓度氯化镁溶液中萃取硼。用 4 台离心萃取器进行连续萃取, 总萃取率达到 96.9%; 负载有机相用 4 台离心萃取器进行连续反萃取, 总反萃取率达到 99.8%, 硼的总浓缩倍数达到 3 倍以上。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 赵先银, 安莲英, 刘丽娟, 唐丽梅. D564 树脂分离油田卤水中的硼[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(8): 10-11, 37.
- [3] 何天明, 陈白珍, 石西昌, 徐徽, 肖湘. XSC-700 树脂对盐湖卤水中硼的吸附[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(6): 1538-1542.
- [4] 张利珍, 赵恒勤, 谭秀民, 张秀峰, 李琦. D564 树脂提硼试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2013, (1): 9-12.
- [5] 芦启琴, 黄梓平, 马明英, 陈海英. 察尔汗盐湖卤水 D564 树脂提硼工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(33): 40-43.
- [6] 肖湘, 陈白珍, 石西昌. D564 树脂对盐湖卤水中硼的吸附[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 885-891.
- [7] 张秀峰, 谭秀民, 张利珍, 李琦. 萃取法分离提取深层富钾卤水中的硼[J]. 化工矿物与加工, 2013, (1): 5-8.
- [8] 赵先银, 安练英, 谭小强. 溶剂萃取法分离油田卤水中的硼[J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(5): 16-19.
- [9] 朱朝梁, 温现明, 邓小川, 邵斐. 酸沉-萃取-结晶法从高镁卤水中提取硼酸的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 20-22.
- [10] 谢云荣, 朱海涛, 贺俊峰. 酸化-萃取联合工艺从盐湖卤水中提硼的工艺研究[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 100-102.
- [11] 程温莹, 杨建元, 晏俊义, 等. 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.
- [12] Ran Zhang, Ying-Ming Xie, Jian-Feng Song, Xin-Xing Li, Feng-Kong Ding, Xue-Mei Li, Tao He. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 129-136.
- [13] Xiao Wu Peng, Li Juan Li, Dong Shi, Li Cheng Zhang, Hui Fang Li, Feng Nie, Fu Gen Song. Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol[J]. Hydrometallurgy. 2018, 177: 161-167.
- [14] 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(1): 63-66.
- [15] 高成花, 邓小川, 张琨, 王连亮. 混合醇萃取盐湖卤水中的硼酸[J]. 化工矿物与加工, 2010, (4): 16-18.
- [16] Schiappa C A Jr., Place J, Hundson R. M. K. Extraction of boron from Brines Having a pH of less than about 1.7 Using β -

- Aliphatic Diols[P]. US 3493349, 1970.
- [17] Wilkomirsky I. Process for Removing Boron from brines[P]. US 5939038, 1999.
- [18] 韩丽娟,李海明,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.
- [19] H. Hosgoren Tural, F. Kahraman, M. Torul, M. Karakaplan. Solvent Extraction of Boron with 1,2-Dihydroxy-4-Oxodecane(DHD) in n-Amyl Alcohol[J]. Solvent extraction and Ion Exchange. 1997, 15(2): 249-257.
- [20] 肖美玲,曾英,蒋云江,张景强,张玉玉. 混合醇萃取剂从盐湖老卤中提硼实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2013, (11): 9-13.
- [21] 高成花,邓小川,张琨,王连亮,夏继平. 离心萃取法卤水提硼的研究[J]. 盐湖研究, 2010, 18(2): 26-31.
- [22] 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, 14559.

Study of Extraction of Boron from the Lop Nur Salt Lake with Annular Centrifugal Extractors

HU Hu-sheng

(Institute of nuclear and new energy technology, Tsinghua university, Beijing, 100084, China)

Abstract: The solvent extraction and stripping of boron from the brine produced from saline lake of west region of China, using 2-ethyl-1-hexanol as an extractant, were studied. Firstly, optimizations of extraction conditions were conducted in separatory funnels using single factor method and orthogonal test. Results indicated the optimum conditions: pH = 1.8, salt (MgCl_2) concentration higher than 28% for extraction; the stripping optimum pH higher than 2.3. The analysis of isothermal curves by McCabe-Thiele method indicated the stage numbers for countercurrent extraction and stripping were 3 and 4 respectively. Secondly, the continuously countercurrent extraction and stripping of boron were performed with 8 annular centrifugal extractors, with the aim to industrialization of this process. The results indicated that, the annular centrifugal extractors were suitable for extraction of boron from brine in a widely range of flow velocity ratio of two phases and rotating speed of rotator of extractor, and their stage-efficiencies were more than 99%. When 4 annular centrifugal extractors were used for successively countercurrent extraction, the total extraction percent of boron was more than 96.9%, while 4 annular centrifugal extractors were used for successively countercurrent stripping of loaded organic phase, the total stripping percent of boron was more than 99.8%.

Key words: Brine; Boron; 2-ethyl-1-hexanol; Solvent extraction; Annular centrifugal extractor