

D₅₆₄与液体矿提硼

朱昌洛,田喜林

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:介绍国产树脂 D₅₆₄从液体硼矿中提硼的性能,通过利用四川某地卤水进行穿漏曲线研究,指明了现产 D₅₆₄树脂的适用范围及今后提硼树脂的研究方向。

关键词:树脂;D₅₆₄;提硼

中图分类号:TD925.6 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2000)02-0004-03

1 前 言

D₅₆₄是国产的对硼有特效吸附性能的树脂,由北京化工冶金研究所研制,至今已应用了 10 年左右。其中因成功地应用于西沙海水淡化而受到关注。

气田水、油田水及卤水等一般都含盐、钾、硼、溴和碘等有价值化工元素。硼在水溶液中一般以络阴离子 B(OH)₄⁻ 成缔合阴离子

B(OH)₄⁻ · H₂O 及 H₃BO₃ 形式存在。含硼量高时,普遍用沉淀法提硼;含硼量低时,大都直接排入江河而污染环境。D₅₆₄的研制成功,为液体硼矿提硼工艺研究提供了机会,许多部门都用 D₅₆₄对当地含硼卤水、盐湖水、气田水进行提硼的工艺研究,以期能在短时间内,实现液体硼矿提硼工艺新飞跃,有不少研究单位已提交半工业试验的技术报告。作者曾于 90 年代初进行了 D₅₆₄树脂提硼小型试验

收稿日期:1999-04-22

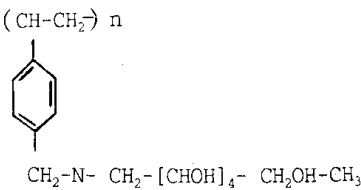
作者简介:朱昌洛(1962—),男,大学毕业,高级工程师,从事化工冶金研究工作

研究,但未达到预期效果。

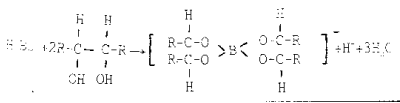
2 D₅₆₄性能、结构

研究对硼有特效吸附性能的吸附剂,美国及原苏联起步较早。资料报道,美国合成 Amberlite XE-243 硼树脂获得专利后,产品的商品名改为 Amberlite IRA-743。原苏联 1982 年也有同类专利报道,合成了二甲基乙醇胺化的苯乙烯和二乙烯苯聚合物 AV-29 硼交换树脂,其交换容量比 Amberlite IRA-743 高。日本 1983 年曾用 Amberlite IRA-743 硼树脂进行了海水(含 261mg/L 硼)提硼的工业性试验并获日本专利。核工业部北京化工冶金研究院合成 D₅₆₄硼树脂就是在此基础上进行的。宋德政等人应用于西沙电渗析海水除硼。

D₅₆₄硼树脂是利用苯乙烯-二乙烯苯共聚物同 N-甲基葡萄糖胺反应制得的带多羟基高聚物。它能同弱酸产生稳定的络合物。其分子结构如下:



其中一对邻位羟基与硼酸产生络合交换反应:



显然,这种络合物离子只有在中性或碱性介质中才能生成;在酸性介质中络合离子便分解为 α-2 羟化合物及硼酸。商品 D₅₆₄ 主要理化性能如下:

- 离子形式:游离碱型,
- 硼交换容量:18mg H₃BO₃/mL 湿树脂,
- 比表面积:16m²/g 树脂(干),
- 表观密度:0.50g/mL 树脂(湿),
- 湿真密度:1.07g/mL 树脂(湿),

- 粒度范围:16~50 目,
- 含水量:55%~60%,
- 最高工作温度:100℃。

3 穿漏曲线与洗脱曲线

采用四川某地气田水,进行了 D₅₆₄性能测试。该气田水主要成分如表 1。

表 1 气田水主要成分

元素	Na ⁺	K ⁺	B ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
含量/g·L ⁻¹	73.30	33.73	0.90	3.86	4.30	1.00

用氨水把氯型树脂转变为游离碱型。取 235mL 碱型树脂,装入高为 1.3m,直径 1.6cm 带夹层玻璃管内(垂直固定在框架上)。采用从下往上逆流吸附过程,常温常压条件,卤水流速不高于 16mL/min。间隔一定时间,抽取流出样分析硼,生产过程中可选用不同穿漏点作为工作点。穿漏曲线数据收集于表 2,曲线见图 1。

表 2 穿漏曲线数据

项目	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
体积/mL	500	300	200	100	100	100
含硼/g·L ⁻¹	0.05	0.049	0.05	0.30	0.43	0.58
吸附率/%	94.4	94.4	94.4	66.7	52.2	35.6

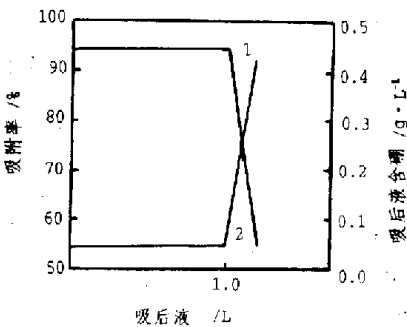


图 1 穿漏曲线

1. 吸后液含硼;2. 吸附率。

从穿漏曲线图及数据表可见,本试验条件下,D₅₆₄树脂的穿漏点为 1L 吸后液。在穿漏点内进行吸附操作,吸附率稳定,高达 94.4%,吸后液含硼量稳定,仅为 0.05g/L,占 5.6%。而在穿漏点外操作时,吸后液含硼

量迅速增加,吸附率陡然下降,发生严重穿漏现象。

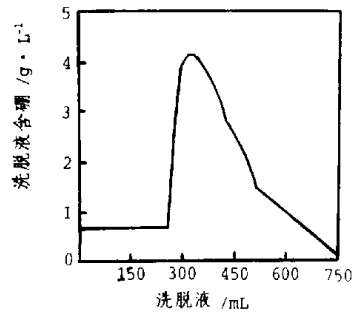


图 2 洗脱曲线

表 3 洗脱数据

项 目	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6	V-7	V-8	V-9	V-10	V-11	V-12	V-13
体积/mL	140	120	30	30	30	30	30	60	30	100	50	50	50
含硼/g · L ⁻¹	0.70	0.71	2.84	4.20	3.95	3.56	2.95	2.15	1.49	1.05	0.70	0.31	0.05

4 结 论

- 1. 在众多离子中,D₅₆₄仅能与硼发生络合作用,故如其名,可谓硼的特效吸附树脂。
- 2. D₅₆₄树脂在洗脱的排代与再生过程中,带入十几个床体积淡水,稀释了原盐卤。
- 3. D₅₆₄的交换容量低,仅 18mg/mL 湿树

D₅₆₄树脂吸附饱和后,加 1mol/LH₂SO₄ 80mL 洗脱剂,使硼从树脂中游离出来。常温常压下顺流淋洗,洗脱速度不大于 10mL/min,收集洗脱数据于表 3,并作洗脱曲线图 2。

从洗脱曲线图 2 及表 3 可见,在本试验条件下,洗脱液含硼最高达 4.20g/L,是原液的 4.6 倍。洗脱曲线起伏大,解吸的硼集中,D₅₆₄的洗脱性能良好。洗脱曲线可作为生产及试验时截取洗脱液的依据,但具体需截取的体积,依不同的目的及经济上可行与否而定。

脂。它仅适用于含硼量极低情况下提(除硼),如海水淡化工艺。若应用于一般卤水液中提硼(如 B³⁺>1g/L),设备系统必将庞大,操作必然复杂,不利实现工业化。

4. 气田水、油田水及卤水等液体硼矿提硼工艺的研究方向之一,就是开发研制交换容量大的硼的特效树脂。

Application of D₅₆₄ Resin in Extracting Boron from Liquid Mineral Resources

ZHU Chang-luo, TIAN Xi-lin

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The behaviour of a home product—D₅₆₄ resin in extracting boron from liquid mineral resources was briefly described in this paper. Based on the evaluation of throughput curves obtained in experimental research of a brine in Sichuan province, the applicable field and research direction of the home product D₅₆₄ resin were suggested.

Key words: Resin; D₅₆₄; Extraction of boron