

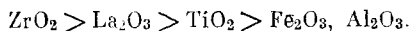
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, А. И. РЯБИНИН

К ВОПРОСУ О ВЫДЕЛЕНИИ БОРА ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Хотя концентрация бора в морской воде сравнительно незначительна (8—9 г B_2O_3 /м³ в черноморской воде и 15—16 г B_2O_3 /м³ в океанической воде), запасы его в Мировом океане практически неограничены ($2,2 \cdot 10^{13}$ т B_2O_3) ⁽¹⁾. Современное состояние технологии получения бора из морской воды ⁽²⁾ неудовлетворительно. Трудности создают, в частности, небольшие концентрации бора на фоне высокой минерализации (18—20 кг суммы солей в 1 м³ черноморской воды и 35—37 кг в 1 м³ океанической воды).

Исследования способов выделения растворенного бора с помощью органических и неорганических сорбентов показали, что наилучшими среди них являются гидроксилсодержащие вещества ⁽³⁾. Исходя из этих представлений была изучена способность ряда малорастворимых гидроокисей металлов (Al, La, Ti, Fe, Zr) при их осаждении захватывать бор из черноморской воды с соленостью 18,22‰ и концентрации B_2O_3 7,9 мг/л при pH 8,2—8,3 и температуре 25°. По эффективности захвата исследованные гидроокиси расположены нами в ряд последовательности:



Ввиду того, что гидроокись циркония показала себя наиболее эффективным сорбентом при pH натуральной морской воды, ее способность захватывать бор изучена более подробно.

На рис. 1 представлена зависимость статической сорбционной емкости, выраженной в миллиграммах B_2O_3 на 1 г ZrO_2 , от pH морской воды в интервале его значений 2,3—9,65. Эта зависимость описывает равновесную сорбцию бора при его соосаждении с гидроокисью циркония при температуре 25°. Величину pH регулировали добавлением растворов HCl или NH_3 . Начальная концентрация B_2O_3 в морской воде 7,9 мг/л, величина молярного отношения $ZrO_2 : B_2O_3 = 100$. Из кривой (рис. 1) видно, что максимум сорбционной емкости $Zr(OH)_4$ по B_2O_3 составляет величину 4,45—4,60 мг/г и отвечает значению pH 8,4—9,3. Следовательно, гидроокись циркония извлекает бор в максимальной степени при pH, близких по величине к pH натуральной морской воды (8,2—8,3).

На рис. 2 представлена изотерма сорбции B_2O_3 при соосаждении с гидроокисью циркония из морской воды с начальной концентрацией B_2O_3 , варьируемой в интервале значений 7,9—500 мг/л. Эта изотерма изучена при температуре 25°, pH 8,8—9,0 и количестве ZrO_2 1,46 г на 1 л морской воды. Начальную концентрацию бора в опытах устанавливали добавлением борной кислоты в натуральную морскую воду. Из рис. 2 видно, что

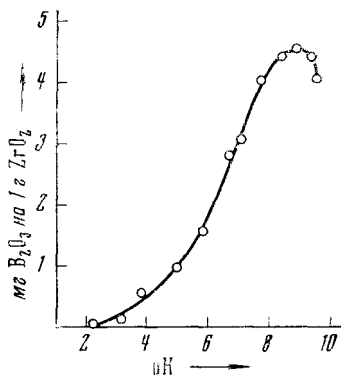


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации B_2O_3 в осадке гидроокиси циркония (мг B_2O_3 на 1 г ZrO_2) от pH морской воды при температуре 25° и $ZrO_2 : B_2O_3 = 100$

сорбционная емкость гидроокиси циркония непрерывно растет с увеличением содержания B_2O_3 в морской воде, достигая весьма значительной величины: 161 мг B_2O_3 на 1 г ZrO_2 при начальной концентрации B_2O_3 500 мг/л. Эта величина емкости и ход изотермы свидетельствуют о возможности достижения высоких концентраций B_2O_3 в гидроокиси циркония. Если в данном случае гидроокись циркония поглощает до 16% B_2O_3 по отношению к собственному весу, то магнезитовый сорбент способен

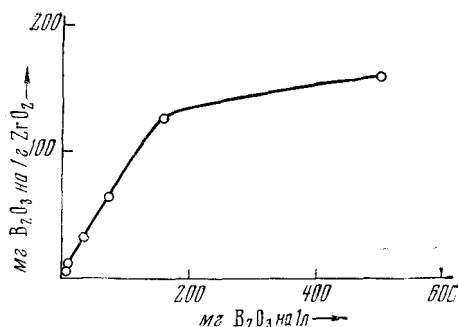


Рис. 2

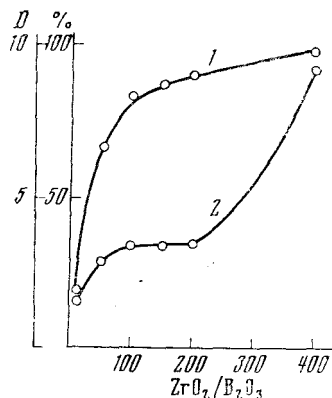


Рис. 3

Рис. 2. Изотерма сорбции B_2O_3 гидроокисью из черноморской воды при температуре 25° и pH 8,8–9,0

Рис. 3. Зависимости степени соосаждения B_2O_3 (1) и коэффициента распределения D (2) от количества гидроокиси циркония (начальная концентрация B_2O_3 7,9 мг/л, pH 8,8–9,2, температура 25°)

поглощать только 2,5% B_2O_3 от собственного веса из природных вод с концентрацией борного ангидрида 1,2 г/л (⁴), а поливинилгликоль 12% от собственного веса при pH 8,75 (^{3, 5}). Величина сорбционной емкости гидроокиси циркония, вероятно, увеличится еще более указанной (16% B_2O_3 от веса ZrO_2) при начальной концентрации борного ангидрида 1,2 г/л. Таким образом, гидроокись циркония захватывает растворенный бор заметно эффективнее, чем некоторые селективные к бору органические полимеры, например, полиэтиленгликоль *. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что в осадке, где в 1 г ZrO_2 содержится 0,161 г борного ангидрида, атомное отношение $Zr : B = 1,75$.

На рис. 3 представлены зависимости степени соосаждения B_2O_3 из натуральной черноморской воды (кривая 1) и коэффициента распределения борного ангидрида (кривая 2) от количества гидроокиси циркония. Зависимость изучена при температуре 25°, pH 8,8–9,2 и начальной концентрации B_2O_3 7,9 мг/л. Коэффициенты распределения рассчитывались как отношение равновесных концентраций борного ангидрида в осадке (мг на 1 г ZrO_2) и в жидкой фазе (мг/л). Степень соосаждения (рис. 3) непрерывно увеличивается с ростом количества сорбента. Практически полное извлечение (98%) достигается при отношении $ZrO_2 : B_2O_3 = 400$. Характер этой зависимости типичен и определяется степенью изменения коэффициентов распределения в процессе извлечения. Кривая 1 описывается формулой: извлечение (в %) = $100 - 100 / (PD + 1)$, где P — количество сорбента (г ZrO_2 на 1 л морской воды), D — коэффициент распределения борного ангидрида (мг на 1 г $ZrO_2 : \text{мг/л}$). Формула справедлива для всех случаев при расчете степени извлечения любого вещества из растворов с

* Синтезированные в Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР диолы дают коэффициент распределения около 25 и потому обладают емкостью большей, чем у окиси циркония.

помощью твердых сорбентов и получена преобразованием общей формулы расчета извлечения вещества при однократной операции (⁶). Значения величины D (рис. 3, 2) свидетельствуют о большом сродстве гидроокиси циркония к растворенному в морской воде бору. При этом с увеличением количества сорбента величина D растет особенно заметно при большом отношении ZrO_2/V_2O_5 (например, 400). Максимальная (полная) сорбционная емкость гидроокиси циркония при выделении бора из натуральной черноморской воды составляет величину, близкую к 10 мг V_2O_5 на 1 г ZrO_2 . В этом случае получается концентрат с содержанием 1% V_2O_5 . Высокая степень концентрирования бора из черноморской воды, имеющей концентрацию V_2O_5 практически вдвое ниже, чем в океанической воде, позволяет сделать вывод о возможности и целесообразности создания сорбентов на основе гидроокиси циркония. С использованием таких сорбентов станет вполне реальной разработка рациональных способов передела морской воды с получением промышленных количеств боросодержащих продуктов.

Интересно относительно небольшое влияние температуры на степень соосаждения в интервале 14,5—80°. Приводим данные о температурной зависимости для степени соосаждения (молярное отношение $ZrO_2 : V_2O_5 = 100$, начальная концентрация V_2O_5 7,9 мг/л) :

Температура, °С	14,5	25	40	60	80
Степень соосаждения, %	81,7	82,5	79,1	74,5	70,5

Конкурирующее влияние ионов гидроксила на сорбцию борат-ионов отмечается не только в концентрированных растворах щелочей, но уже при значениях $pH > 9$ (рис. 1).

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
14 VI 1972

Морской гидрофизический институт
Академии наук СССР
Севастополь

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», 1967, стр. 5.
² Дж. Меро, Минеральные богатства океана, М., 1969. ³ Б. П. Никольский, Е. А. Матерова и др., Сборн. Современные методы анализа, «Наука», 1965, стр. 324.
⁴ Б. А. Шойхет и др., Авт. свид. СССР № 136334, 1961. ⁵ Б. П. Никольский и др., Авт. свид. СССР № 158266, 1963. ⁶ А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев и др., Краткий курс радиохимии, М., 1969, стр. 110.