



DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220366

## Progress in boron recovery from salt lake brines by solvent extraction

Zhenya XU<sup>1,2,3</sup>, Hui SU<sup>2,3</sup>, Jian ZHANG<sup>2,3</sup>, Wensen LIU<sup>2,3,5</sup>, Zhaowu ZHU<sup>2,3,4\*</sup>, Jinggang WANG<sup>1\*</sup>

1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

4. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

5. College of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China

**Abstract:** In this work, four types of solvent systems for boron recovery from salt lake brines including aliphatic alcohol (monohydric alcohol, diol, mixed alcohol), aromatic polyhydroxy compound, amine compound containing hydroxyl group and ionic liquid were systematically reviewed, focusing on the recent research and application progress. The extraction mechanism of boron by various extractant systems were highly summarized to clearly explain the effect of extractant structures on the extraction performance. The extraction performance of different extractants and the influence of coexisting ions on the extraction process were analyzed, and the future research and development direction of boron extraction from salt lake brines were discussed. The monohydric alcohol was suitable for extracting boric acid under the conditions of high salting-out and acidity. But it also had serious disadvantages including low extraction rate, and severe equipment corrosion. Diol had higher extraction efficiency than monohydric alcohol, but it was difficult to realize large-scale industrial production due to high viscosity, high solution loss and difficult stripping from the loaded organic phase. Therefore, the recycling performance of diol extractant was relatively poor. The mixed alcohol system was suitable for industrial application of boron extraction from acid salt lake brines because of its synergistic extraction effect and low cost, and can also reduce viscosity and solution loss. Other systems, such as hydroxyl-containing aromatic and amine compounds, had good extraction effects on boron from alkaline salt lake brines, but they were generally expensive and difficult for industrial application. Ionic liquid can be used for boron extraction and diluent because of its advantages such as low volatility, good chemical stability and designable structure, which had a certain application prospect.

### Key learning points:

- (1) Various extraction systems suitable for boron extraction from salt lake brine were summarized.
- (2) The mechanisms of boron extraction from different extraction systems and the effect of the structure of extractant on the extraction performance were summarized.
- (3) The problems existing in various extraction systems were pointed out, and the research direction of new boron extractant was forecasted.

**Key words:** boron; salt lake brine; solvent extraction; extraction system

收稿: 2020-11-13, 修回: 2021-01-13, 网络发表: 2021-03-03; Received: 2020-11-13, Revised: 2021-01-13, Published online: 2021-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 51774260); 北京市自然科学基金项目(编号: 2202053); 中国科学院绿色过程制造创新研究院自主部署项目(编号: IAGM-2019-A15)

作者简介: 徐振亚(1996-), 男, 河南省登封市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, E-mail: 2018200201@mail.buct.edu.cn; 通讯联系人, 朱兆武, E-mail: zhzwzhu@ipe.ac.cn; 王京刚, E-mail: wangjg@mail.buct.edu.cn.

**引用格式:** 徐振亚, 苏慧, 张健, 等. 萃取法在盐湖卤水提硼中的研究进展. 过程工程学报, 2021, 21(11): 1259-1268.

Xu Z Y, Su H, Zhang J, et al. Progress in boron recovery from salt lake brines by solvent extraction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21 (11): 1259-1268, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220366.

# 萃取法在盐湖卤水提硼中的研究进展

徐振亚<sup>1,2,3</sup>, 苏慧<sup>2,3</sup>, 张健<sup>2,3</sup>, 刘文森<sup>2,3,5</sup>, 朱兆武<sup>2,3,4\*</sup>, 王京刚<sup>1\*</sup>

1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190

5. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

**摘要:** 硼资源的开发利用对现代工业的发展具有重要作用。硼镁矿作为传统的硼资源, 其储量和品位逐渐降低; 而盐湖卤水中含有丰富的硼, 占我国总储量的30%以上, 盐湖硼资源的高效开发是解决我国高度依赖进口的有效途径。采用溶剂萃取法从盐湖卤水中提硼具有选择性好、效率高、成本低等特点, 应用前景广阔。溶剂萃取的关键是萃取体系的选择, 因此针对不同类型的盐湖, 优选萃取性能好、水溶性小的萃取体系成为当前研究的热点。针对目前萃取工艺的应用以及近期研究开发的新型萃取体系, 本工作综述了不同体系萃取硼的特点, 包括脂肪醇(一元脂肪醇、二元脂肪醇和混合醇)、含羟基的芳香族化合物、含羟基的胺类化合物和离子液体四类萃取体系, 重点总结了各类萃取体系萃取硼的机理, 并概述了萃取剂结构对萃取性能的影响规律, 分析了共存离子对萃取过程的影响, 探讨了新型硼萃取剂的研发方向。其中脂肪醇中的一元醇需要在高酸度、强盐析下实现对硼酸的高效萃取。二元醇较一元醇的萃取效率更高, 但二元醇黏度大、溶损高、反萃困难, 萃取剂循环性能相对较差。混合醇体系能够降低有机相的黏度和水溶性, 并且具有一定的协同萃取效应, 成本低, 适用于工业化应用。其他体系, 如含羟基的芳香类和胺类化合物在碱性条件下对硼有较好的萃取效果, 但一般价格较高, 工业应用较为困难。离子液体由于其不易挥发、化学稳定性好、结构可设计性等优点应用于盐湖卤水萃取提硼, 同时可作稀释剂, 具有一定的应用前景。分析表明, 混合醇作为经济高效的萃取体系在酸性盐湖卤水提硼中更具优势, 有望大规模工业化应用。

**要点:**

- (1) 综述了各类适用于盐湖卤水提硼的萃取体系。
- (2) 总结了不同萃取体系的提硼机理和萃取剂结构对萃取性能的影响规律。
- (3) 指出了现阶段各类萃取体系存在的问题, 并对新型硼萃取剂的研发方向进行了展望。

**关键词:** 硼; 盐湖卤水; 萃取; 萃取体系

**中图分类号:** TF804.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2021)11-1259-10

## 1 前言

硼及其化合物广泛应用于化学工业、建筑材料、电子设备和核能等诸多领域, 促进了现代工业的快速发展<sup>[1]</sup>。我国硼资源丰富, 主要分布于富硼矿石和盐湖卤水, 总储量(以 $B_2O_3$ 计, 下同)为3902万吨, 约占全球硼储量的8%, 位居第五位, 其中盐湖卤水中硼储量占国内总储量的33%, 而可利用及易于加工的硼镁矿仅占6.7%<sup>[2,3]</sup>。随着硼用途的不断扩展, 我国对硼的需求量持续增长, 预计在2022年达到高峰, 需求总量将达到97万吨。然而, 近年来我国硼镁矿储量迅速减少, 品位下降, 导致硼矿石资源严重不足, 对外依存度逐年增加<sup>[4]</sup>。为了满足市场需求, 从盐湖卤水中高效绿色的提取硼资源已成为当前研究的重点。

溶剂萃取法适用于硼含量2~18 g/L的卤水体系, 对

溶液中硼含量限制较低, 目前使用溶剂萃取法从盐湖中提取硼资源已有部分工业化应用, 智利SQM公司和德国Chemetall SCL公司联合开发了酸化后溶剂萃取提硼技术并应用于智利Atacama盐湖(硫酸型盐湖)<sup>[5]</sup>, 但该萃取体系水溶性大, 污染严重, 且对其它类型盐湖适应性差。我国不同类型盐湖的化学组成和性质如表1<sup>[6-8]</sup>所示, 其中针对含硼量较高的卤水体系, 如氯化物型和硫酸盐型等酸性盐湖, 采用加酸沉淀和溶剂萃取联合的方法, 选用脂肪醇等萃取剂能够得到较高的回收率<sup>[9,10]</sup>。而对于碳酸盐型碱性盐湖, 通过利用硼砂的过饱和性, 分级结晶析出硼砂, 硼浓度较低的余液可通过含羟基的芳香类或胺类萃取剂进行深度萃取清除。因此针对不同类型的盐湖卤水体系, 选择合适的萃取体系尤为重要。

溶剂萃取法从盐湖卤水中提取硼的原理可分为三

表1 中国各地盐湖化学组成和性质<sup>[6-8]</sup>  
Table 1 Chemical composition and properties of salt lake brines in different areas in China<sup>[6-8]</sup>

Salt lake resources	Density/(g/mL)	Chemical composition/%						Type
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	B	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Zabuye	1.297	0.097	10.81	0.001	0.286	12.16	5.24	Carbonate
Taiji'naier	1.223	0.0624	7.24	2.03	0.0783	13.62	6.55	Sulfate
Da Qaidam	1.174	0.0242	5.49	3.04	0.073	15.4	3.24	Sulfate
Qarhan	1.2196	0.003	2.37	4.89	0.009	18.8	0.44	Chloride
Yiliping	1.2152	0.022	1.215	2.00	0.0184	16.17	1.14	Sulfate
Lop Nor	1.23	21 mg/L	7.4	1.79	—	14.73	3.69	Sulfate

类<sup>[11]</sup>:(1) 硼酸分子与醇类萃取剂生成中性酯;(2) 碱性条件下硼酸根离子与萃取剂生成硼酸盐络合物;(3) 利用硼酸在两相中溶解度不同实现硼与其他元素的分离。目前许多文章也按照不同的分类方法针对盐湖卤水萃取提取硼资源进行了评述,熊妍等<sup>[12]</sup>按照溶剂萃取法提硼的机理和方法,将现有萃取剂予以归纳,同时提出新型萃取剂的应用进展情况。张曼曼等<sup>[13]</sup>着重介绍了研究较多的脂肪醇萃取工艺和萃取设备。本工作总结了各类萃取体系萃取硼的机理,重点综述了不同萃取体系在盐湖卤水中萃取硼的效果及共存离子对萃取过程的影响,分析了萃取剂结构对萃取性能的影响规律,探讨了新型硼萃取剂的研发方向。

2 脂肪醇萃取体系

2.1 一元脂肪醇

一元脂肪醇萃取体系研究较多,主要包括异丁醇、异辛醇、正辛醇和异戊醇等,萃取机理为一元脂肪醇与酸化后卤水中硼酸形成硼酸酯化合物。醇萃取剂与硼酸结合强弱决定了萃取剂对硼的萃取效率,同时一元脂肪醇萃取提硼受卤水中共存阳离子盐析效应影响较大,阳离子在静电作用下吸收自由水分子,增大硼酸有效浓度,从而显著提高一元脂肪醇萃取效率。而离子电荷较高的Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>离子极化力强,对水分子表现出更大的水和能力,因此一元醇适用于高镁、高钙盐湖卤水中提取硼酸。研究表明在高浓度盐析作用下,一元醇萃取硼的能力顺序<sup>[14,15]</sup>为异辛醇>异戊醇>异丁醇>正戊醇>正丁醇>正壬醇。碳链结构对萃取效率影响较大,几种醇对硼的萃取规律可以归纳为:(1) 在碳原子数相同的情况下,含有支链的醇有利于硼的萃取;(2) 选择适中碳链长度的醇有利于硼的萃取。由于异辛醇萃取硼效果较好,相对价格较低而且水溶性相对较小,从而得到广泛研究,在盐湖提硼过程中,经体积分数为50%的异辛醇多级萃取,萃取率可以达到99%以上,萃余液中硼残留量小于30 mg/L<sup>[14,16-18]</sup>。富硼有机相可采用水反萃,经过

洗涤、重结晶后得到的硼酸纯度可达到99.5%以上。但异辛醇水溶性仍较大,20℃下溶解度为1.7 g/L,因此,工业应用仍存在较大的问题,一是溶剂损失成本较高,二是造成排放液中有有机物污染大。

为减小醇的水溶性,唐明林等<sup>[19]</sup>研究了碳链较长的β-支链伯醇A1416 [R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(R)-CH<sub>2</sub>-OH,平均分子量240~270]从盐湖卤水中萃取硼。采用50% A1416/煤油,在pH=2时硼酸的萃取容量达到62.32 g/L,经四级萃取和三级反萃,硼收率达到83.8%。李丽娟等<sup>[20]</sup>基于同样的体系应用离心萃取器研究了硼的萃取,效果得到显著提升。为进一步减小醇的水溶性,李丽娟等<sup>[21]</sup>还系统研究了多种长链并含支链的伯醇,并优选出一元脂肪醇2-丁基-1-正辛醇、2-己基-1-癸醇和2-正辛基-1-十二烷醇三种醇,单级萃取效率达到80%以上。

2.2 二元脂肪醇

一元脂肪醇单级萃取率在80%左右,而且需要在强盐析、高酸度条件下实现硼的高效萃取。1,2-二元醇和1,3-二元醇能与硼酸分别生成稳定的五元环和六元环硼酸酯,较一元醇萃取效率高,单级萃取率可达到90%以上。相对而言,1,3-二元醇与硼酸形成的六元环硼酸酯更稳定,对硼酸有更好的萃取效果,同时受卤水中阳离子盐析效应较小,可应用于低镁盐湖卤水中提硼,能够弥补一元脂肪醇萃取剂的不足。目前研究较多的1,3-二元醇有2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇等。其中在优化的工艺条件下,使用2-乙基-1,3-己二醇从盐湖卤水中三级逆流萃取,硼回收率在99%以上,萃取效果明显高于一元醇<sup>[22]</sup>。红外光谱与斜率法研究表明2-乙基-1,3-己二醇与硼酸生成了稳定的六元环硼酸酯结构<sup>[23,24]</sup>。

Egneus等<sup>[25]</sup>研究了近40种萃取剂(包含脂肪族1,3-二元醇、二酮、羟基酮和羟基胺)对硼的萃取性能,发现至少含6个碳原子的1,3-二醇具有比其他螯合剂更好的萃取效果,而且在极性溶剂氯仿中的萃取率明显高于非极性溶剂正己烷。其中2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的萃取效果最好,原因可能是β-碳原子上的两个甲基供电子效应更有利于硼酸酯的形成,并且能够稳定硼酸酯的六元环状结构,进而提高分配系数。Karakaplan等<sup>[26]</sup>制备并比较了多种不同的含甲基、异丙基、异丁基和异戊基等支链的1,3-二醇,并讨论了支链烷基对硼酸的萃取效果。结果表明随支链烷基增长,萃取率相对降低,最终优选萃取剂为2,2,5-三甲基-1,3-己二醇,采用0.5 mol/L该萃取剂在pH=2时对硼的单级萃取率达到96.8%,分配比为30.3。Tural等<sup>[27]</sup>通过对比合成的18种1,3-二醇与2-乙基-1,3-己二醇的萃取性能以及在水

相、有机相的溶解度,同样发现 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇萃取硼的性能最高,而 1-苄基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇和 2,2,6-三甲基-1,3-庚二醇(IPD)在水中的溶解度最低。对于部分研究报道的 1,3-二醇,碳链结构对萃取性能的影响大致表现出以下规律:(1) 碳原子数较少(少于 6)的二元脂肪醇由于水溶性过高而不利于提硼;(2)  $\beta$ -碳原子为短链烷基取代、 $\alpha$  或  $\gamma$ -碳原子上为苄基或少于 4 个碳的支链烷基取代的萃取硼的效果较好,可能是由于供电子效应可以强化硼酸酯的形成,同时空间位阻影响较小;(3)  $\beta$ -碳原子上的甲基或双甲基能够稳定六元环络合结构,从而提高硼的萃取效果。

一些典型的 1,3-二元脂肪醇从盐湖卤水中提取硼

的研究结果如表 2 所示。可以看出,大部分体系对硼都具有较高的萃取率,但二元醇萃取剂对卤水中  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等离子存在共萃行为,需要通过洗涤清除<sup>[28,29]</sup>,同时由于该体系萃取能力强,硼的反萃需要用到碱性溶液如氢氧化钠或氨水,增加了生产成本。研究结果还显示,二元醇体系存在黏度大、分相慢、溶损高等问题,萃取体系的实际应用仍需较大改进。尽管通过加入相改性剂或一元醇后可以降低二元醇的水溶性,改善分相效果<sup>[30]</sup>,并且采用活性炭吸附回收,萃余液可以达到废液排放标准<sup>[31]</sup>,但工业应用仍较困难,试剂结构优化仍需进行大量研究工作。

表 2 典型 1,3-二元脂肪醇萃取体系应用于盐湖卤水提硼的性能  
Table 2 Extraction of boron from salt lake brine by some typical 1,3-diol systems

Extractant	Structure	Extract	Stripping	Problem	Reference
2,2,6-trimethyl-1,3-heptanediol (IPD)		0.5 mol/L IPD, pH=6.80, recovery efficiency was 96.7%	0.1 mol/L NaOH, stripping efficiency was 98.8%	Difficult synthesis of extractant and high cost	[27]
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (TMPD)		1 mol/L TMPD, pH=1.6, two-stage continuous countercurrent extraction efficiency was 99%	0.7 mol/L NaOH, two-stage stripping efficiency was 97.3%	Solvent loss is about 2.6%; Co-extracted $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ and $\text{Ca}^{2+}$ shall be washed for impurity removal	[28]
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (TMPD)		1 mol/L TMPD, pH=3.45, single-stage extraction efficiency was more than 95%	Washed with 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ , stripping with 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , stripping efficiency was 99%	Part of boric acid loss in pickling stage	[29]
2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol (BEPD)		1 mol/L BEPD, pH=4, two-stage extraction efficiency was 98.56%	0.3 mol/L NaOH, two-stage stripping efficiency was 95.49%	Extraction capacity decreased with the increase of extraction times	[32]
2,2,4-trimethyl-1,3-hexanediol (TMHD)		0.8 mol/L TMHD, (O/A)=1:1, single-stage extraction efficiency was 72%	0.15 mol/L NaOH, stripping efficiency was 88%	Extraction rate of regenerative extractant is reduced	[33]

2.3 混合醇萃取体系

具有相近结构的混合一元醇多为石化裂解产物,其工业应用无需经过精馏纯化,生产成本低,工业应用优势明显。研究发现,一定比例混合的一元醇对硼的萃取效果相比单一的醇有一定改善。例如,异辛醇和异戊醇的混合物萃取硼酸,萃取效率较单一的异辛醇或异戊醇有所提高<sup>[34,35]</sup>,体积比为 1:1 的异辛醇和异戊醇组成的混合醇在卤水中萃取硼,三级硼萃取率达 97.3%。文献

[36]采用仲辛醇与异辛醇或异戊醇、2-庚醇的混合一元醇萃取硼,多级逆流萃取收率达 99% 以上。王延凤等<sup>[37]</sup>采用带支链的分子量较小的一元脂肪醇(碳原子总数小于等于 8)和分子量较大的另一种一元脂肪醇(碳原子数大于等于 12 且小于等于 18)混合从酸化老卤中萃取硼,五级逆流萃取后萃取率达到 99% 以上,萃余液中的硼浓度降至  $1.00 \times 10^{-4}$  以下。

一元醇和二元醇单独应用都有一定的缺陷,如一元



醇单级萃取率低,需要的萃取级数多;二元醇黏度大、溶损率高、油溶性差,一定程度上限制了工业应用。研究发现,二元醇中加入一元醇可以降低有机相黏度,使有机相充分互溶并消除乳化现象,减小其在水相中的损失,更适于工业化应用。

在2-乙基-1,3-己二醇中加入异辛醇或正辛醇等一元脂肪醇从高镁盐湖卤水中萃取硼,三级逆流萃取效率达到99%以上,远高于一元醇<sup>[38,39]</sup>;一元醇的加入不仅减少了2-乙基-1,3-己二醇的用量,还缓解了反萃过程中的乳化问题<sup>[40]</sup>。李陇岗<sup>[41]</sup>使用体积比为1:8的2-乙基-1,3-己二醇和辛醇组成的混合醇溶于稀释剂Exxsol D80中从提溴母液中萃取硼,因母液中离子浓度低,盐析作用弱,经过12级逆流萃取得到硼萃取率为93.52%,负载有机相用pH=9.58的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaOH缓冲溶液5级逆流反萃,反萃液进一步升高pH到9.58并降温至10℃析出硼砂产品,萃取工艺已经应用于工业生产中。Wilkomirsky等<sup>[42]</sup>以2-乙基-1,3-己二醇与含有8~18个碳原子的大分子一元醇组成的混合醇为萃取剂,磷酸三丁酯为相修饰剂从酸化后盐湖卤水中提取硼酸,结果表明混合醇萃取剂的协同作用能够显著提高选择性和硼负载能力。

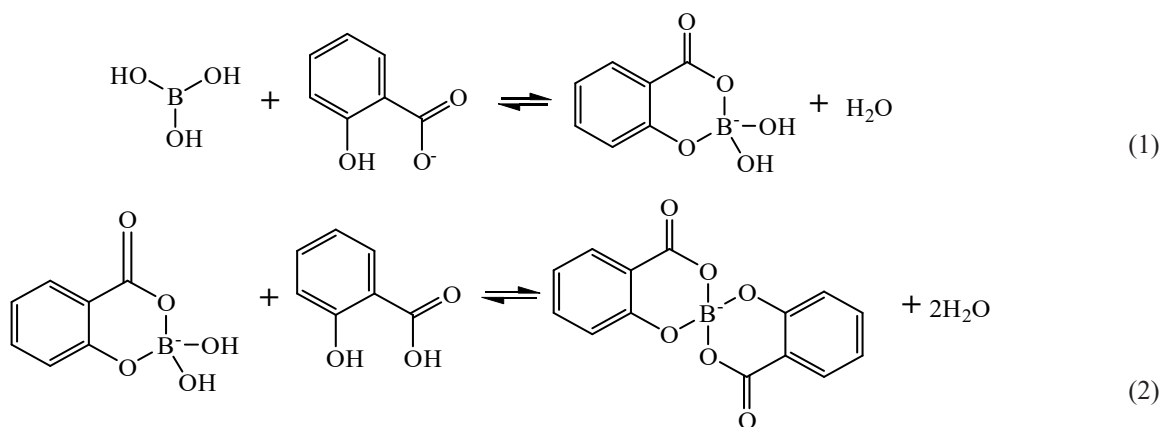
Almustafa等<sup>[43]</sup>使用2-甲基-2,4-戊二醇与薄荷醇或百里酚制备疏水性深共晶溶剂从水溶液中萃取硼酸,在较宽的pH值范围内(2~7)分别能够得到83.2%和90.1%的萃取率,同时溶液中共存阳离子的存在能够提高萃取效率,其中钴离子的作用效果更为明显。研究报告,2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇与异辛醇或正癸醇混合体系<sup>[32,44]</sup>、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇与异辛醇混合体系<sup>[45]</sup>也表现了很好的协同萃取效果,对硼的萃取效果优于单一醇的应用。混合醇萃取体系能够有效降低有机相的黏度和水溶性,促进有机相间的互溶,缓解乳化问

题,提高两相间的传质速度。同时混合醇的应用具有一定的协萃效果,能够提高分配系数。其中一元混合醇成本较低,易于商业化应用,在强盐析作用下萃取效果显著,二元混合醇萃取性能优异,对于高浓度和低浓度的硼均具有优异的萃取效果,应用前景广阔。

### 3 含羟基的芳香族化合物萃取体系

20世纪60年代,美国钾碱和化学公司(American Potash and Chemical Company)采用螯合芳香族二醇从西尔斯盐湖卤水中萃取硼,负载硼的有机相采用硫酸溶液反萃,反萃液经过蒸发浓缩,进一步重结晶可得到纯度高达99%的硼酸<sup>[46]</sup>。含羟基芳香族化合物在芳香环(苯环或萘环)上带有羟基,该羟基和其他官能团上的羟基可与硼酸螯合形成五元环或六元环的配位结构,从而可以在较高pH条件下萃取硼酸或硼酸根离子<sup>[47]</sup>。芳香环对羟基有强的给电子效应,使氧原子具有更强的电负性,增强羟基与硼的配位作用;由于芳香环的疏水性,芳香环的引入还能够降低化合物的水溶性。研究报道的萃取体系主要包括水杨酸及其衍生物、水杨醇、邻苯二酚和2-氯-4(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-羟甲基苯酚等<sup>[48-51]</sup>。

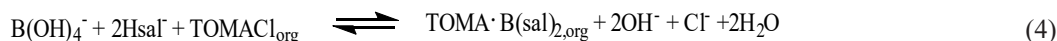
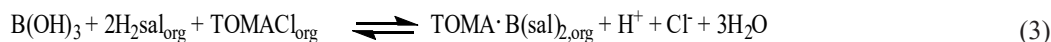
水杨酸及其衍生物萃取硼酸时通过配体去质子化,与苯环上相连的羟基同硼酸发生缩合反应形成1:1的螯合物;形成的螯合物继续与水杨酸发生缩合反应形成1:2的螯合物,如式(1)和(2)所示<sup>[49]</sup>。Peterson<sup>[52]</sup>研究了 $\text{C}_{11-40}$ 的水溶性小的水杨酸衍生物对硼酸的萃取,采用常用的稀释剂,如煤油、石油馏分、甲苯、邻二甲苯和异癸醇等,得到的单级萃取效率都不高,为50%~80%。同时研究发现水杨酸还可作为活性炭的浸渍剂,在活性炭表面形成薄膜,水杨酸与硼酸反应使得硼的吸附量明显增加<sup>[53]</sup>。



硼酸与水杨醇反应也生成稳定的1:2的双齿螯合物,但萃取效率更低,通常加入一定量的有机阳离子提

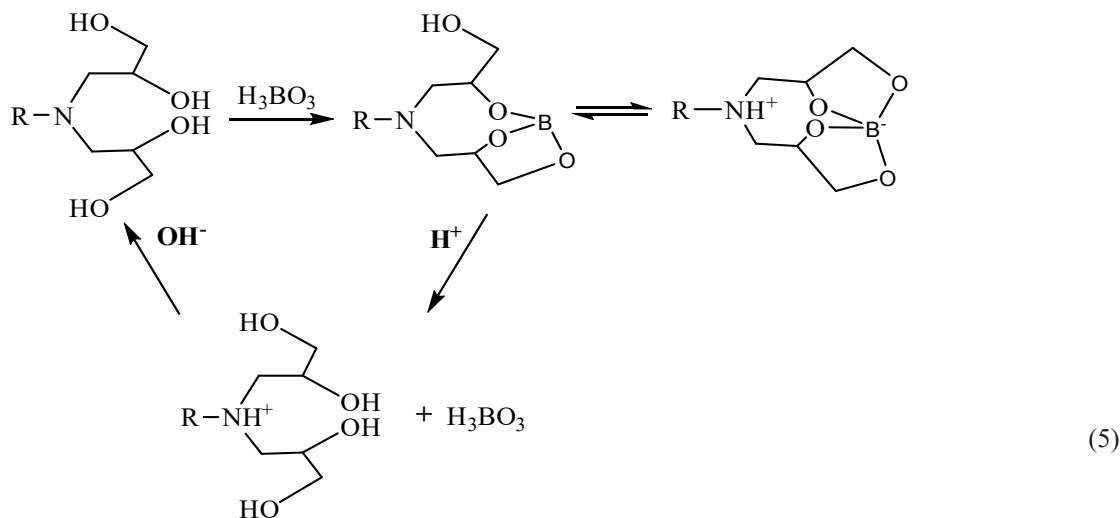
高萃取效率。Morita等<sup>[50]</sup>采用水杨醇( $\text{H}_2\text{sal}$ )为萃取剂,研究了三辛基甲基氯化铵(TOMACl)、四己基溴化铵

(Hex<sub>4</sub>NBr)和四苯基溴化磷(Ph<sub>4</sub>PBr)三种含有大有机阳离子的季铵盐化合物在不同溶剂中强化硼酸的萃取,结果表明强化作用排序为TOMACl>Hex<sub>4</sub>NBr>>Ph<sub>4</sub>PBr,疏水性大的TOMACl在邻二氯苯中作用效果最佳。当



除了上述的芳香族多羟基化合物外,Yurdakoc等<sup>[51]</sup>还采用2-氯-4(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-羟甲基苯酚(CTMP)溶于石油醚从氯化钙卤水中萃取硼,并研究了5种长链胺:三辛胺(TOA)、三辛基甲基碘化物(TOMA)、联十二烷乙烯胺(DEDMA)、联十二烷四甲基乙烷联胺二碘化物(DEDMA)和十二烷对氧氮己烷(NDM)的协萃作用,结果表明在pH=3.54时单独使用CTMP对硼没有萃取效果,而在相同条件下与长链胺协同作用,硼萃取率能达到85%。

芳香族多羟基化合物在碱性条件下能够获得更高的分配系数,适用于碱性盐湖卤水中硼的提取与清除,是一类新型的萃取剂,但同时芳香族多羟基化合物价格昂贵、往往需要加入协萃剂来达到较高的萃取效率,工业应用困难。目前针对芳香族多羟基化合物的研究多集中于利用其选择性,将功能单体制成硼吸附剂<sup>[54]</sup>或螯合树脂应用于较低浓度的硼,具有一定的发展空间。



刘茹<sup>[56]</sup>研究了N-甲基葡萄糖胺与硼酸反应的络合比,在pH为9.20~11.34时,随着N-甲基葡萄糖胺溶液浓度增大,不断与水相中的硼酸根离子反应络合,促使硼酸水解产生更多的H<sup>+</sup>,而此部分H<sup>+</sup>被-NH<sub>2</sub>接受生成-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>结构,使溶液的电导率升高而溶液的pH保持不变。当溶液的电导率升至最高点时对应的N-甲基葡萄糖胺与硼酸根离子的络合比为1:1。N-甲基葡萄糖胺与其他含羟基的胺类化合物如2-羟乙基氨基丙二醇<sup>[57]</sup>、氨基

pH<8时,萃取反应方程如(3)式所示,但当pH=11~12时,硼和水杨醇分别以B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>和Hsal<sup>-</sup>的形式存在,萃取反应方程如式(4)所示。

#### 4 含羟基的胺类化合物萃取体系

含羟基的胺类化合物也是潜在的一类提硼萃取剂,氨基的存在有利于硼的萃取,因为氨基能够吸收硼与羟基酯化反应放出的H<sup>+</sup>或硼酸水解产生的H<sup>+</sup>,促使胺类化合物与硼酸或硼酸根离子的反应平衡向生成络合物的方向进行。Bicak等<sup>[55]</sup>将N,N-双(2,3-二羟丙基)十八烷基胺(BPO)溶于极性溶剂2-乙基己醇从水溶液中提硼,此时2-乙基己醇仅起稀释剂作用,反应过程如式(5)所示。含有邻位羟基的BPO先与硼酸反应生成三配位的硼酸酯环状络合物,未反应的羟基再次与硼络合形成更加稳定的硼的四配位环状络合物,反应产生的H<sup>+</sup>与叔胺基团结合促使反应平衡正向移动。在pH>4.7时,使用0.1 mol/L的BPO溶液萃取硼酸,分配比为1.78,富硼有机相经2 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液反萃得到硼酸溶液,反萃后的有机相加入1 mol/L NaOH溶液可使萃取剂循环再生,该体系应用于水溶液除硼具有可行性。

双-(顺式丙烷2,3-二醇)<sup>[58]</sup>等均含有邻位或间位活性羟基,所以和硼有很好的螯合效应,目前常用该类化合物通过聚合物负载或制备硼特效吸附剂,利用其高选择性提硼<sup>[59]</sup>。

含羟基的胺类化合物中的氨基能够间接提高萃取效率,但同时其作为亲水基团又增大了试剂的溶损,因此要综合考虑其提硼性能,在萃取性能与水溶性之间折中优选萃取剂。目前国内外对该萃取体系的研究较少,

还需对其结构进一步系统分析以优选出提硼效果更好的含羟基的胺类萃取剂。

## 5 离子液体萃取体系

离子液体是指在室温或接近室温下由离子构成的液态有机化合物, 阴阳离子结构可根据萃取需要进行设计。水溶性小的离子液体稳定性好, 与易挥发的有机溶剂相比, 是一种环境友好的萃取剂<sup>[60]</sup>。

含有羟基、磷氧双键等的离子液体能够与硼酸反应生成络合物, 在酸性条件下能够高效萃取硼。雷风鹏<sup>[61]</sup>采用一种疏水性季磷盐类离子液体三己基(十四烷基)膦双(2,4,4-三甲基戊基)亚膦酸盐(Cyphos IL 104)从酸化后老卤中萃取硼, Cyphos IL 104 上的 P=O 键与水相中的硼酸结合, 得到 1:1 的萃合物, 在卤水 pH 为 1.5 时, 硼萃取率达到 60%。在后续研究中, 使用疏水性羟基功能化离子液体三甲基羟乙基铵双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([HOEt N<sub>1,1,1</sub>][NTf<sub>2</sub>])萃取硼, 利用其结构上的羟基与硼酸发生酯化反应达到分离硼酸的目的, 在 pH 为 1.5 时, 硼萃取率在 35% 左右, 通过加入异辛醇能够提高其萃取率至 79.8%。

研究发现一类季胺盐离子液体如三辛基甲基氯化铵双(2,4,4-三甲基戊基)亚膦酸盐(ALiCY IL)、三辛基甲基氯化铵癸酸盐(ALiDEC IL)等能够在碱性条件下与硼酸根离子发生络合反应, 在 pH=7.5~9 时, 萃取率在 60%<sup>[62]</sup>。Fortuny 等<sup>[63]</sup>则以二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex 272)分别与三辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)、三己基(十四烷基)氯化膦(Cyphos IL 101)和三丁基(十四烷基)氯化膦(Cyphos IL 167)反应制备三种不同的离子液体萃取剂从氯化物溶液中萃取硼。结果表明在 pH=8 时, 0.54 mol/L 的由 Cyphos IL 101/Cyanex 272 合成的离子液体萃取体系硼萃取率达到 70%, 而合成的另外两种离子液体萃取剂相同条件下硼萃取率分别为 60% 和 62%。

另外, 一些离子液体尽管对硼没有较好的萃取效果, 但可用作醇萃取过程的协萃剂或相修饰剂以促进硼的萃取<sup>[64,65]</sup>, 能够很好地改进试剂溶损高、连续萃取效率低、环境污染等不足。目前功能性离子液体萃取剂由于其阴阳离子结构的可设计性使得其成为一类新型硼萃取剂, 具有广阔的应用前景, 但离子液体尚处在实验室研究阶段, 仍存在合成困难、成本较高等问题, 还未见工业化应用。

## 6 结语与展望

与其他盐湖提硼方法相比, 溶剂萃取法对卤水中硼

浓度的适应范围广(2~18 g/L), 并且选择性高、杂质分离彻底、操作便捷、萃取剂可循环利用, 具有广阔的应用前景, 其中萃取体系的选择尤为重要。目前研究较为广泛的萃取体系主要包括醇类、含羟基的芳香类和胺类化合物以及离子液体。脂肪醇类萃取体系在氯化物型和硫酸盐型等酸性盐湖中的研究较为成熟, 其中一元脂肪醇主要应用于高镁、高钙盐湖卤水, 二元脂肪醇则针对盐析作用较弱的卤水提取硼酸。使用异辛醇萃取硼酸已有工业化应用, 但是为降低溶损、提高萃取效率, 目前工业上多采用一元混合醇。其他类型的萃取剂, 如多羟基芳香类和胺类化合物、离子液体等, 尽管在不同条件下对硼有较好的萃取效果, 但一般价格高, 工业应用困难。

我国采用溶剂萃取法从盐湖卤水中提硼已经有了初步发展。进一步加强溶剂萃取提硼的机理研究, 优化现有萃取剂结构, 通过卤素、烷基、芳基等取代基的特定选择, 提高萃取性能, 开发出更为高效的提硼萃取剂, 仍是今后研究的重要方向。同时寻找合适的混合醇萃取体系是当前工业化提硼的关键, 通过减少溶损, 控制环境污染, 实现盐湖卤水硼资源开发的可持续发展。但是目前仍面临适用于碱性体系的硼萃取剂萃取性能较弱, 合成困难等问题, 开发新型高效的碱性体系萃取剂, 对于碱性盐湖中的提硼和除硼均具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 李空. 全球硼矿资源分布与潜力分析研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2016: 12.  
Li K, Global boron ore resources distribution and resource potential analysis [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016: 12.
- [2] 王立林. 辽宁省硼工业现状及发展建议 [J]. 辽宁化工, 2019, 48(7): 680~682, 697.  
Wang L L. Development suggestions and current situation of boron industry in Liaoning Province [J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(7): 680~682, 697.
- [3] 王靓靓, 王秋舒, 吴亮. 全球硼矿资源开发现状与潜力分析 [J]. 中国矿业, 2019, 28(4): 74~78.  
Wang L L, Wang Q S, Wu L. Analysis of global exploration situation and potential of boron resources [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(4): 74~78.
- [4] 袁建国, 屈云燕, 刘秋颖, 等. 中国硼矿资源供需趋势分析 [J]. 中国矿业, 2018, 27(5): 9~12, 27.  
Yuan J G, Qu Y Y, Liu Q Y, et al. Analysis of the supply and demand tendency of boron resources in China [J]. China Mining Magazine, 2018, 27(5): 9~12, 27.
- [5] 马培华, 王政存, 徐刚, 等. 阿塔卡玛盐湖的综合开发 [J]. 盐湖研究, 1998, 6(1): 61~66.  
Ma P H, Wang Z C, Xu G, et al. Comprehensive exploitation of ei Salar de Atacama Salt Lake [J]. Journal of Salt Lake Science, 1998, 6(1): 61~66.
- [6] 高峰, 郑绵平, 乜贞, 等. 盐湖卤水锂资源及其开发进展 [J]. 地球学报, 2011, 32(4): 483~492.  
Gao F, Zheng M P, Nie Z, et al. Brine lithium resource in the salt



- lake and advances in its exploitation [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2011, 32(4): 483–492.
- [7] 宋彭生, 李武, 孙柏. 新世纪南美盐湖资源的开发利用 [J]. *盐湖研究*, 2011, 19(2): 43–58.
- Song P S, Li W, Sun B. Comprehensive utilization of salt lakes in South America in the new century [J]. *Journal of Salt Lake Science*, 2011, 19(2): 43–58.
- [8] 宋彭生, 项仁杰. 盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议 [J]. *矿床地质*, 2014, 33(5): 977–992.
- Song P S, Xiang R J. Utilization and exploitation of lithium resources in salt lakes and some suggestions concerning development of Li industries in China [J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(5): 977–992.
- [9] 余晓平, 邓天龙, 陈尚清, 等. 一种卤水中硼和锂的综合回收利用方法: CN108264064A [P]. 2018–7–10.
- Yu X P, Deng T L, Cheng S Q, et al. Comprehensive recovery and utilization method of boron and lithium in brine: CN108264064A [P]. 2018–7–10.
- [10] 李增荣, 李健, 刘国旺, 等. 利用盐湖提锂母液制取高硼硅酸盐玻璃行业级硼酸的方法: CN102602953A [P]. 2012–7–25.
- Li Z R, Li J, Liu G W, et al. Method for preparing high-borosilicate glass industrial-grade boric acid by using salt lake lithium extraction mother liquor: CN102602953A [P]. 2012–7–25.
- [11] Xu Y, Jiang J Q. Technologies for boron removal [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(1): 16–24.
- [12] 熊妍, 鲍宗必, 邢华斌, 等. 盐湖卤水提硼萃取剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 31(8): 1647–1655.
- Xiong Y, Bao Z B, Xing H B, et al. Progress in extractants for boron recovery from salt-lake brine [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(8): 1647–1655.
- [13] 张曼曼, 张德友, 方毅. 盐湖卤水萃取提硼工艺设备研究概述 [J]. *盐科学与化工*, 2017, 46(3): 5–8.
- Zhang M M, Zhang D Y, Fang Y. Summary on extraction technology and equipment of boron recovery from brine [J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2017, 46(3): 5–8.
- [14] 王玉梅. 从废水中提取硼 [J]. *石家庄铁道学院学报*, 1995, 8(1): 94–98.
- Wang Y M. Extracting boron from sewage [J]. *Journal of Shijiazhuang Railway Institute*, 1995, 8(1): 94–98.
- [15] 韩丽娟, 孔亚杰, 李海民. 三种一元醇从卤水中萃取硼酸的效果比较 [J]. *天然产物研究与开发*, 2006, 18(suppl): 144–146.
- Han L J, Kong Y J, Li H M. Comparison with extracting power of three monobasic alcohols by extracting boric acid from brine [J]. *Natural Product Research and Development*, 2006, 18(suppl): 144–146.
- [16] Falkestad F, Loiten K, Mejdell G. Method of removing boric acid and boric acid salts from aqueous magnesium chloride solutions: US3855392 [P]. 1974–12–17.
- [17] 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*, 1998, 27(1): 36–39.
- Cheng W Y, Yang J Y, Yan J Y. Recovery of boron from acidified mother liquor of boron extraction from dongtaijinaier lake with 2-ethylhexanol [J]. *Sea-Lake Salt and Chemical Industry*, 1998, 27(1): 36–39.
- [18] Zhang R, Xie Y, Song J, et al. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 129–136.
- [19] 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.
- Tang M L, Deng T L, Yang J Y, et al. Solvent extraction of recovery boric acid from mother liquid of floating boric acid with A1416 [J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1994, 2(1): 63–66.
- [20] 李丽娟, 彭小五, 时东, 等. 基于离心萃取器从盐湖卤水中萃取硼的工艺方法: CN108046283A [P]. 2018–05–18.
- Li L J, Peng X W, Shi D, et al. Technological method for extracting boron from salt lake brine based on centrifugal extractor: CN108046283A [P]. 2018–05–18.
- [21] 李丽娟, 彭小五, 时东, 等. 从含镁盐湖卤水中萃取硼酸的萃取体系及其萃取方法: CN108017067A [P]. 2018–05–11.
- Li L J, Peng X W, Shi D, et al. Extraction system and method for extracting boric acid from salt lake brine containing magnesium: CN108017067A [P]. 2018–05–11.
- [22] Liu F B, Porvali A, Wang J, et al. Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106097.
- [23] 熊妍, 鲍宗必, 邢华斌, 等. 1,3-二元脂肪醇萃取硼酸的平衡特性 [J]. *化工学报*, 2012, 63(11): 3546–3552.
- Xiong Y, Bao Z B, Xing H B, et al. Equilibrium behavior of boric acid extracted by aliphatic 1,3-diols [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(11): 3546–3552.
- [24] Fan X B, Yu X P, Guo Y F, et al. Recovery of boron from underground brine by continuous centrifugal extraction with 2-ethyl-1,3-hexanediol (EHD) and its mechanism [J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018: 7530837.
- [25] Egneus B, Uppström L. Extraction of boric acid with aliphatic 1,3-diols and other chelating agents [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1973, 66(2): 211–229.
- [26] Karakaplan M, Tural S, Tural B, et al. The solvent extraction of boron with synthesized aliphatic 1,3-diols: stripping and extraction behavior of boron by 2,2,5-trimethyl-1,3-hexanediol [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2004, 22(6): 897–911.
- [27] Tural B, Tural S, Hosgoren H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2007, 31(2): 163–170.
- [28] Mohapatra D, Chaudhury G R, Park K H. Recovery of boron from wastewater using 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol in carbon tetrachloride [J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2008, 15(5): 483–487.
- [29] Kumar J R, Kim C J, Yoon H S, et al. Recovery of boron and separation of lithium from Uyuni Salar brine using 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (TMPD) [J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2015, 53(8): 578–583.
- [30] Fortuny A, Coll M T, Kedari C S, et al. Effect of phase modifiers on boron removal by solvent extraction using 1,3 diolic compounds [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(6): 858–865.
- [31] Chang G G, Bao Z B, Zhang Z G, et al. Adsorption of 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol from aqueous solutions on activated carbon: salt-out effect on equilibrium, kinetics, and dynamics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20): 8592–8598.
- [32] 彭浩然, 史浩, 曾英, 等. 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇从地下卤水中提硼的研究 [J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(4): 13–17.
- Peng H R, Shi H, Zeng Y, et al. Study on extracting boron from underground brine by 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(4): 13–17.
- [33] 彭浩然. 新型硼萃取剂和吸附剂的合成及平落地下卤水提硼实



- 验研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 38.
- Peng H R. Synthesis of new boron extractant and adsorbent, and extracting boron from Pingluo underground brine located in Sicuan basin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 38.
- [34] 陈侠, 郑颖贺, 胡宇飞, 等. 混合醇萃取深层地下卤水中硼的实验研究 [J]. 无机盐工业, 2015, 47(9): 35–37.
- Chen X, Zheng Y H, Hu Y F, et al. Extraction of boron from deep underground brine by mixed alcohol [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(9): 35–37.
- [35] 朱朝梁, 温现明, 邓小川, 等. 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.
- Zhu C L, Weng X M, Deng X C, et al. Research on extracting boric acid from high magnesium brines by combined process of acidification precipitation-centrifugal solvent extraction-dissolution crystallization [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(10): 20–22.
- [36] 杨建元, 李陇岗, 保守君, 等. 一种从含硼氯化镁饱和液中脱硼除铁的方法: CN101318675A [P]. 2008–12–10.
- Yang J Y, Li L G, Bao S J, et al. Method for removing boron and iron from saturated solution of boron-containing magnesium chloride: CN101318675A [P]. 2008–12–10.
- [37] 王延凤, 刘媛媛, 路文娟, 等. 从高镁老卤中萃取硼酸的方法及提硼萃取剂: CN109126200A [P]. 2019–01–04.
- Wang Y F, Liu Y Y, Lu W J, et al. Boron extracting agent and method for extracting boric acid from high magnesium salt lake brine: CN109126200A [P]. 2019–01–04.
- [38] 张利珍, 谭秀民, 张秀峰, 等. 盐湖卤水萃取提硼试验研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 15–17.
- Zhang L Z, Tan X M, Zhang X F, et al. Experimental research on extracting boron from salt lake brine [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(4): 15–17.
- [39] 郭敏, 封志芳, 周园, 等. 混合醇萃取剂从浓缩盐湖卤水中萃取提硼的实验研究 [J]. 无机盐工业, 2017, 49(7): 12–16.
- Guo M, Feng Z F, Zhou Y, et al. Research on extracting boron from concentrated salt lake brine by mixed alcohols [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(7): 12–16.
- [40] 罗阿敏, 杨建元. 萃取法从盐湖卤水中提取硼 [J]. 化学工程, 2019, 47(6): 37–41.
- Luo A M, Yang J Y. Extraction of boron from salt lake brine [J]. Chemical Engineering, 2019, 47(6): 37–41.
- [41] 李陇岗. 混合醇溶剂萃取法从平落 4 井深层富钾卤水中高效分离硼酸的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(10): 24–29.
- Li L G. Study on effective separation of boric acid from deep underground brine in Pingluo well No.4 using mixed fatty alcohol solvent extraction method [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(10): 24–29.
- [42] Wilkomirsky I. Process for removing boron from brines: US 5939038 [P]. 1999–8–17.
- [43] Almustafa G, Sulaiman R, Kumar M, et al. Boron extraction from aqueous medium using novel hydrophobic deep eutectic solvents [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125173.
- [44] Kwon T, Hirata M, Hano T. Equilibrium of boron extraction with 2-butyl-2-ethyl-1, 3-propanediol and 2-ethylhexanol in butyl acetate [J]. Separation Science and Technology, 2005, 40: 1415–1424.
- [45] Guo J, Yang Y, Gao X, et al. Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols [J]. Hydrometallurgy, 2020, 197: 105477.
- [46] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评 [J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 51–64.
- Li H M, Cheng H D, Zhang Q Y. Evaluation of the technologies of comprehensive utilization and exploitation salt resource [J]. Journal of Salt Lake Research, 2003, 11(3): 51–64.
- [47] 鲍宗必, 熊妍, 任其龙, 等. 一种从含镁盐湖老卤中萃取提硼的方法: CN 102757062 A [P]. 2012–10–31.
- Bao Z B, Xiong Y, Ren Q L, et al. Method for extracting boron from magnesium salt lake brine: CN 102757062 A [P]. 2012–10–31.
- [48] Grinstead R R. Removal of boron and calcium from magnesium chloride brines by solvent extraction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1972, 11(4): 454–460.
- [49] Miyazaki Y, Matsuo H, Fujimori T, et al. Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents [J]. Polyhedron, 2008, 27(13): 2785–2790.
- [50] Morita K, Hirayama N, Morita K. Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extraction of boric acid with salicyl alcohol [J]. Solvent Extraction Research and Development, 2011, 18: 199–203.
- [51] Yurdakoc M, Karakaplan M, Hossgooren H. Effect of long-chain amines on the extraction of boron from  $\text{CaCl}_2$  brine with CTMP in petroleum benzene [J]. Separation Science and Technology, 1999, 34: 2615–2625.
- [52] Peterson W. Extraction of boron from aqueous solutions with salicylic acid derivatives: US 3741731 [P]. 1973–6–26.
- [53] Çelik Z C, Can B Z, Kocakerim M M. Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 415–422.
- [54] Xia N N, Zhang H Y, Hu Z H, et al. A functionalized bio-based material with abundant mesopores and catechol groups for efficient removal of boron [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128202.
- [55] Bicak N, Gazi M, Bulutcu N. N-bis(2, 3-dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid [J]. Separation Science and Technology, 2003, 38(1): 165–177.
- [56] 刘茹. 海水淡化后处理吸附法除硼研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 21.
- Liu R. The research on removal boron through adsorption from desalted seawater [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006: 21.
- [57] Gazi M, Bicak N. Selective boron extraction by polymer supported 2-hydroxyethylamino propylene glycol functions [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(10): 936–942.
- [58] Bicak N, Gazi M, Senkal B F. Polymer supported amino bis-(cis-propan 2,3 diol) functions for removal of trace boron from water [J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 65(1): 143–148.
- [59] Ting T M, Nasef M M, Aravindan D, et al. Selective removal of boron from industrial wastewater containing high concentration of ammonia by radiation grafted fibrous adsorbent in fixed bed column [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104993.
- [60] Joshi M D, Steyer D J, Anderson J L. Evaluating the complexation behavior and regeneration of boron selective glucaminium-based ionic liquids when used as extraction solvents [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 740: 66–73.
- [61] 雷风鹏. “离子液体-醇类”协同萃取高镁卤水中硼酸的工艺研究 [D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2018: 45.
- Lei F P. Technical research on synergic extraction of boric acid by

- “ionic liquid–alcohols” from high magnesium brine [D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2018: 45.
- [62] Coll M T, Fortuny A, Sastre A M. Boron reduction by supported liquid membranes using ALiCY and ALiDEC ionic liquids as carriers [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92 (4): 758–763.
- [63] Fortuny A, Coll M T, Sastre A M. Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2, 4, 4– (trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 97: 137–141.
- [64] 宋贤菊, 李在均. 离子液体作为绿色介质从盐湖卤水中萃取硼酸 [J]. *江南大学学报(自然科学版)*, 2011, 10(4): 459–463.
- Song X J, Li Z J. Experiment on the application of ionic liquid as green medium for extraction of boric acid from salt lake brine [J]. *Journal of Jiangnan University (Nature Science Edition)*, 2011, 10 (4): 459–463.
- [65] 雷风鹏, 朱朝梁, 卿彬菊, 等. 离子液体/异辛醇体系萃取盐湖卤水中硼酸的研究 [J]. *化学工程*, 2018, 46(6): 11–15, 25.
- Lei F P, Zhu C L, Qing B J, et al. Application of ionic liquid/isooctyl alcohol system for extraction of boric acid from salt lake brine [J]. *Chemical Engineering*, 2018, 46(6): 11–15, 25.