

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.006

## 从高钙富硼老卤中提硼研究

张利珍<sup>1,2,3</sup>, 张永兴<sup>4</sup>, 伊跃军<sup>1,2,3</sup>, 张秀峰<sup>1,2,3</sup>, 马亚梦<sup>1,2,3</sup>, 谭秀民<sup>1,2,3</sup>

1. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006;
3. 自然资源部 多金属矿综合利用评价重点实验室, 郑州 450006;
4. 中国地质调查局 西宁自然资源综合调查中心, 西宁 810000

**摘要:**以青海某高钙富硼老卤为研究对象开展了提硼研究。结果表明,合适的萃取条件为:磺化煤油为稀释剂、异辛醇用量50%、萃取相比1.0、萃取混合时间15 min;合适的反萃条件为:反萃剂为pH=1的稀盐酸、反萃相比1.5、反萃混合时间15 min。以此条件在5级混合澄清槽中完成了连续逆流萃取—反萃运转试验,连续运转45 h,硼萃取率为95.49%,硼与钾、钠、钙、镁的分离效果较好;硼反萃率为99.59%,反萃液中硼含量达17.17 g/L。采用“溶剂萃取—反萃—高温蒸发—低温冷却结晶—重溶—冷却结晶—过滤洗涤—干燥”工艺高效分离提取硼,硼总回收率为92.33%,制备出的硼酸产品达国家标准(GB/T 538—2018)要求。

**关键词:**高钙富硼老卤;混合澄清槽;萃取;反萃;硼酸

**中图分类号:**TF111.3;TQ128<sup>+</sup>.54 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)01-0054-07

## Boron Extraction from High Concentration Calcium Boron-rich Old Brine

ZHANG Lizhen<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yongxing<sup>4</sup>, YI Yuejun<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Xiufeng<sup>1,2,3</sup>,  
MA Yameng<sup>1,2,3</sup>, TAN Xiumin<sup>1,2,3</sup>

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;
4. Xining Center of Nature Resources Comprehensive Survey, CGS, Xining 810000, China)

**Abstract:** Experiments of extracting boron from high concentration calcium and boron-rich old brine in Qinghai were carried out. The results show that the suitable extraction conditions including using sulfonated kerosene as diluent, volume fraction of isooctyl alcohol of 50%, extraction phase ratio O/A=1.0, and extraction time of 15 minutes, and the suitable stripping conditions including using hydrochloric acid solution with pH value of 1 as stripping agent, stripping phase ratio O/A=1.5, and stripping time of 15 minutes. Under these conditions, the continuous countercurrent extraction and stripping of boron were performed with five-stage mixer-settler. The experiment runs continuously for 45 hours. The five-stage extraction percent of boron is 95.49%, and the better separation efficacy of boron and sodium, potassium, calcium, magnesium is got. The five-stage stripping percent of boron is 99.59% and the concentration of boron in stripping solution reaches 17.17 g/L. Boron can be separated and extracted

收稿日期:2023-08-21

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20230303, DD20220958)

作者简介:张利珍(1979-)女,硕士,正高级工程师;通信作者:张永兴(1986-),男,硕士,中级工程师

effectively by the process including solvent extraction, stripping, evaporation in high temperature and cooling crystallization in low temperature, redissolution and cooling crystallization, washing and drying. The overall recovery of boron is of 92.33%. The prepared boric acid products meet the requirements of national quality standard (GB/T 538—2018).

**Key words:** high concentration calcium and boron-rich old brine; mixer-settler; extraction; stripping; boric acid

硼是一种重要的非金属战略矿产资源。硼及含硼化合物不仅广泛应用于玻璃陶瓷、冶金、航空航天和国防等领域,而且在新材料、新能源以及新一代信息技术等战略性新兴产业领域也显示了强劲的生命力,产生了新的增长点<sup>[1-2]</sup>。但是我国优质硼资源不足,产量有限,难以满足国内需求,供需严重失衡,对外依存度高达70%<sup>[1]</sup>。青藏地区盐湖卤水中蕴藏着丰富的硼资源,其储量占全国总储量的36%左右<sup>[3]</sup>,但存在硼资源利用率低、产品单一等问题,加快技术研发推动其高效开发利用,不仅能缓解我国硼产品短缺局面,而且还能促进盐湖卤水综合利用产业的可持续发展。目前,从盐湖卤水中提硼技术主要有酸化法<sup>[4]</sup>、离子交换吸附法<sup>[5-6]</sup>、溶剂萃取法<sup>[7-10]</sup>等,其中溶剂萃取法具有设备简单、硼选择性好、杂质分离彻底、硼回收率高等优点,工业应用潜力较大。由于盐湖卤水是多离子共存体系,溶剂萃取法提硼的关键是萃取剂的选择,萃取剂的种类主要有醇类、含羟基的芳香类和胺类化合物,以及离子液体,其中脂肪醇类萃取剂在酸性卤水中的提硼研究较为成熟,一元脂肪醇主要适用于高钙、高镁(具有盐析效应)的盐湖卤水,二元脂肪醇可用于钙镁含量较低的盐湖卤水,其中异辛醇价格低,来源广泛,其萃硼技术已经工业化应用<sup>[11-12]</sup>。本文的研究对象为青海某富硼老卤,pH为1.78,钙含量167.85 g/L,属于盐析效应较强的酸性卤水,因此,选择异辛醇萃取剂开展提硼试验,并在5级混合澄清槽中进行了连续逆流萃取一反萃运转试验,为其将来开发利用提供技术基础数据。

## 1 试验部分

### 1.1 原料、试剂和仪器

原料:青海某高钙富硼老卤。主要化学组成(g/L): $B_2O_3$  12.58、K 18.33、Na 1.10、Ca 167.85、Mg 0.94、Cl 329、 $SO_4$  0.05。其中,本文硼含量均以 $B_2O_3$ 计。在常温(20℃)下,老卤密度为1.37 g/cm<sup>3</sup>,pH=

1.78。

试剂:异辛醇、磺化煤油、盐酸,均为分析纯试剂。

仪器与设备:HY-4调速多用振荡器、分液漏斗、电炉、3DC-72A型搅拌器、高低温交变试验箱、混合澄清槽、蠕动泵、烧杯。

### 1.2 方法

1)单级萃取和反萃条件试验:准确量取一定体积的水相和有机相倒入分液漏斗中,置于HY-4调速多用振荡器振荡,振荡一段时间后静置分层,取下层水相分析,计算萃取率或反萃率。

2)五级逆流萃取一反萃示意图见图1。萃取过程:富硼老卤倒入料液桶中,用蠕动泵按一定流量抽至混合澄清槽的第一级混合室,混合室充满后溢流至第一级澄清室,澄清室的水相由第二级混合室中搅拌桨叶的抽力抽入第二级混合室,之后再顺次第三、第四、第五级。而有机相则从有机相桶中用蠕动泵按一定流量抽至第五级混合室,混合室充满后溢流至第五级澄清室,澄清室的有机相由第四级混合室中搅拌桨叶的抽力抽入第四级混合室,与第三级澄清室抽进来的水相接触,如图所示又逆流进入第三、第二、第一级。由第五级澄清室流出的萃余液溢流入萃余液桶中待用,由第一级澄清室溢流出的负载硼有机相流入负载有机相桶中用于反萃硼。

反萃过程:其运行操作与萃取类似,负载有机相和反萃剂均由各自桶中用蠕动泵按一定流量抽出,流入混合澄清槽的两端进行逆流反萃,有机相和反萃剂流向如图1所示。由第一级澄清室溢流出的贫有机相可返回萃取阶段进行循环萃取,由第五级澄清室溢流出的反萃液采用高温蒸发—低温冷却结晶工艺制备硼酸产品。

3)硼酸产品制备试验:取一定体积的反萃液倒入烧杯中,加热蒸发浓缩约12倍,而后置于低温下冷却结晶,过滤得到粗硼酸,再采用重溶—冷却结晶和过滤洗涤相结合的方式精制得到硼酸产品。

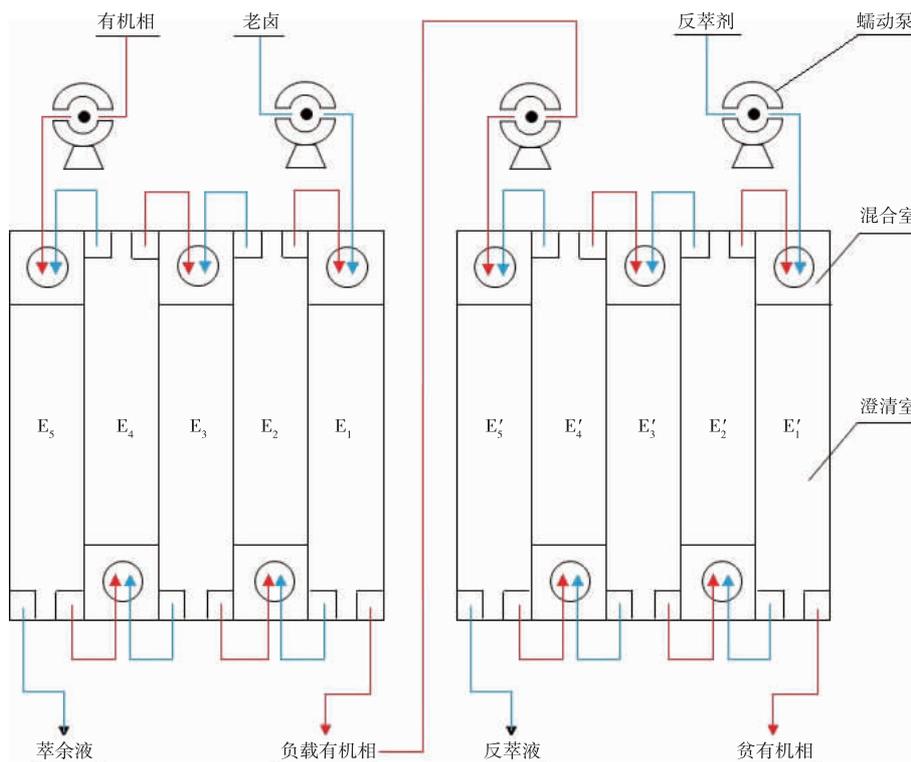


图 1 5级逆流萃取一反萃示意图

Fig. 1 Five-stage countercurrent extraction and stripping diagram

## 2 结果与讨论

### 2.1 单级萃取试验

#### 2.1.1 异辛醇用量的影响

在高钙富硼老卤 pH 为 1.78、异辛醇/磺化煤油萃取体系、萃取相比  $O/A=1.0$ 、混合时间 15 min 的条件下,考察异辛醇用量(以异辛醇占有相机体积百分比计)对硼萃取率的影响,结果见图 2。从图 2 可见,异辛醇用量增加,硼萃取率增大,同时有机相中硼含量也增大。当异辛醇用量低于 50% 时,硼萃取率和有机相中的硼含量均迅速增大;当用量高于 50% 后,硼萃取率和有机相中硼含量均变化不大,表明异辛醇用量为 50% 时,硼酸与异辛醇的酯化反应基本达到了平衡。故异辛醇用量选择 50%,硼单级萃取率为 86.51%。

#### 2.1.2 萃取相比的影响

在高钙富硼老卤 pH 为 1.78、异辛醇/磺化煤油萃取体系、异辛醇用量 50%、混合时间 15 min 的条件下,考察萃取相比对硼萃取率的影响,结果见图 3。从图 3 可见,随着萃取相比的增大,硼萃取率提高,

但有机相中硼含量降低。当相比小于 1.0 时,硼萃取率大幅度提高,而有机相中硼含量却迅速降低;当相比大于 1.0 时,硼萃取率由 86.64% 缓慢增至 91.25%,同时有机相中硼含量也由 10.90 g/L 降至 4.59 g/L。从成本、硼萃取效果等方面综合考虑,萃取相比选择  $O/A=1.0$ ,硼单级萃取率为 86.64%。

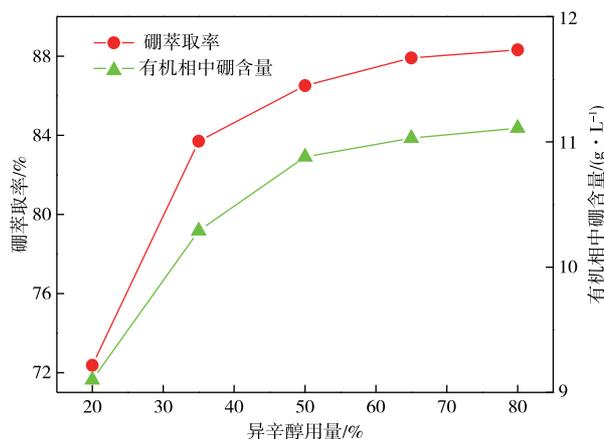


图 2 异辛醇用量对硼萃取率的影响

Fig. 2 Effects of isooctyl alcohol volume percentages on extraction rate of boron

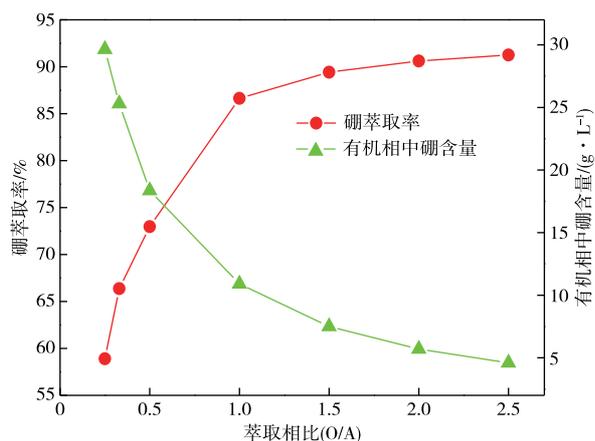


图3 萃取相比对硼萃取率的影响  
Fig. 3 Effects of extraction phase ratio(O/A) on extraction rate of boron

### 2.1.3 萃取混合时间的影响

在高钙富硼老卤 pH 为 1.78、异辛醇/磺化煤油萃取体系、异辛醇用量 50%、萃取相比 O/A=1.0 的条件下,考察混合时间对硼萃取率的影响,结果见图 4。由图 4 可见,随着萃取混合时间的延长,硼萃取率和有机相中硼含量均是先快速提升而后趋于稳定。这是由于萃取过程是硼酸与醇类的可逆酯化反应过程,不能进行完全。在混合时间为 15 min 时,萃取基本达到平衡状态。故萃取混合时间选择 15 min,硼单级萃取率为 86.24%。

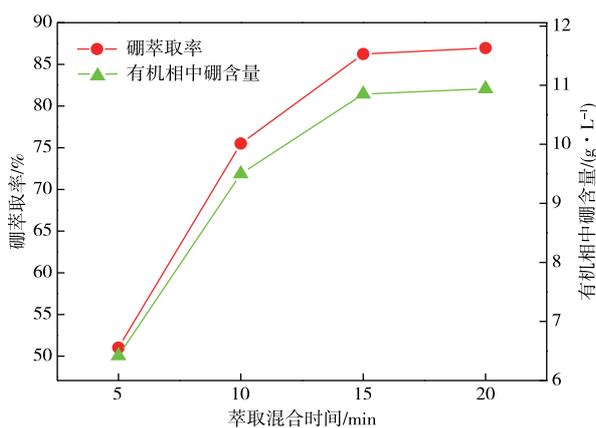


图4 萃取混合时间对硼萃取率的影响  
Fig. 4 Effects of extraction mixing time on extraction rate of boron

## 2.2 单级反萃试验

### 2.2.1 反萃剂 pH 的影响

载硼有机相一般用稀酸和水进行反萃可取得较好效果。在反萃相比 O/A=2.0、反萃混合时间 15 min 的条件下,考察反萃剂稀盐酸 pH 对硼反萃率的影响。当反萃剂 pH 分别为 0.5、0.8、1.0、6.8(纯水)时,硼反萃率分别为 57.85%、58.23%、57.51%、60.34%。可以看出,用稀盐酸和水反萃,硼反萃率相差不大。但是用水反萃分层较慢,反萃液稍浑浊,故选择 pH=1 的稀盐酸进行反萃。

### 2.2.2 反萃相比的影响

在稀盐酸 pH=1 和反萃混合时间 15 min 的条件下,考察反萃相比对硼反萃效果的影响,结果见图 5。从图 5 可见,反萃相比越大,即反萃剂稀盐酸用量越少,硼反萃率越小,但反萃液中的硼含量越高。反萃相比从 1.0 增至 2.5,反萃率由 84.20% 降至 56.33%,相应地反萃液中硼含量由 9.95 g/L 增至 16.64 g/L。综合考虑,反萃相比选择 1.5,硼单级反萃率为 72.10%,反萃液中硼含量为 12.78 g/L。

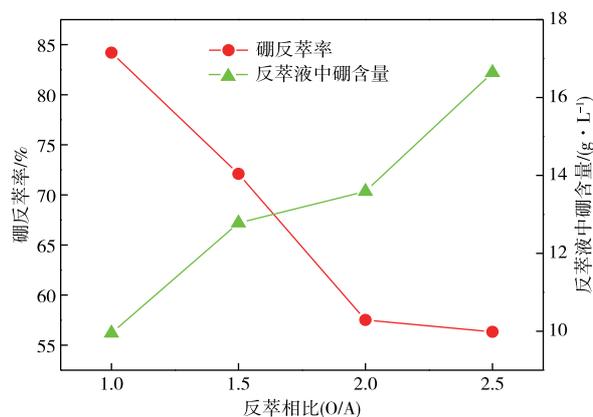


图5 反萃相比对硼反萃效果的影响  
Fig. 5 Effects of stripping phase ratio(O/A) on stripping rate of boron

### 2.2.3 反萃时间的影响

在稀盐酸 pH=1 和反萃相比 O/A=1.5 的条件下,考察反萃混合时间对硼反萃效果的影响,结果见图 6。由图 6 可见,反萃混合时间大于 15 min 后,硼反萃率和反萃液中硼含量均变化不大,表明反萃反应达到了平衡,故选择反萃混合时间为 15 min。

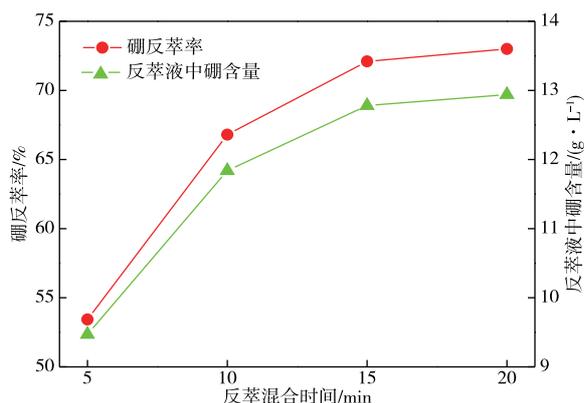


图 6 反萃混合时间对硼反萃效果的影响

Fig. 6 Effects of stripping mixing time on extraction rate of boron

### 2.3 连续逆流萃取—反萃试验

#### 2.3.1 五级混合澄清槽连续逆流萃取—反萃试验

根据上述单级萃取和反萃条件试验结果,确定了连续逆流萃取—反萃的工艺参数为:有机相中异辛醇用量 50%、萃取流比为 1(即有机相和水相流量均为 35 mL/min 左右)、萃取两相接触时间 15 min;反萃剂为 pH=1 的稀盐酸、反萃流比为 1.5(即负载有机相流量约 35 mL/min,反萃剂流量约 23 mL/min)、反萃两相接触时间 15 min。在此条件下,采用五级混合澄清槽进行了连续逆流萃取—反萃运转试验,运转试验结果见表 1 和表 2。连续逆流萃取过程中硼各级指标见表 3,连续逆流反萃过程中硼各级指标见表 4。

表 1 连续逆流萃取运转试验结果

Table 1 Results of continuous countercurrent extraction operation experiments

| 序号          | 取样间隔时间/h | 流比   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/(g·L <sup>-1</sup> ) |       | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 萃取率/% |
|-------------|----------|------|---|-------|-------------------------------------|
|             |          |      | 负载有机相   | 萃余液   |                                     |
| C1          | 2        | 1.92 | 4.37  | 4.148 | 67.02                               |
| C2          | 2        | 1.02 | 11.47   | 0.832 | 93.38                               |
| C3          | 4        | 0.91 | 13.11   | 0.602 | 95.21                               |
| C4          | 5        | 1.04 | 11.50   | 0.568 | 95.48                               |
| C5          | 8        | 1.05 | 11.42   | 0.558 | 95.56                               |
| C6          | 4        | 1.06 | 11.24   | 0.594 | 95.27                               |
| C7          | 4        | 1.10 | 10.82   | 0.568 | 95.48                               |
| C8          | 4        | 1.04 | 11.45   | 0.568 | 95.48                               |
| C9          | 4        | 1.08 | 11.07   | 0.544 | 95.67                               |
| C10         | 6        | 1.09 | 11.07   | 0.548 | 95.64                               |
| 平均值(从 C3 计) | —        | 1.05 | 11.41   | 0.567 | 95.49                               |

注:连续逆流萃取试验从开机到出液约 2 h。

表 2 连续逆流反萃运转试验结果

Table 2 Results of continuous countercurrent stripping operation experiments

| 序号  | 取样间隔时间/h | 流比   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/(g·L <sup>-1</sup> ) |       | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 反萃率/% |
|-----|----------|------|---|-------|-------------------------------------|
|     |          |      | 贫有机相  | 反萃液   |                                     |
| F1  | 2        | 3.28 | —   | —     | —                                   |
| F2  | 2        | 1.54 | 0.111   | 17.45 | 99.02                               |
| F3  | 2        | 1.44 | 0.072   | 16.35 | 99.36                               |
| F4  | 2        | 1.40 | 0.014   | 16.01 | 99.87                               |
| F5  | 2        | 1.54 | 0.038   | 17.56 | 99.66                               |
| F6  | 2        | 1.52 | 0.033   | 17.38 | 99.70                               |
| F7  | 2        | 1.54 | 0.074   | 17.52 | 99.35                               |
| F8  | 2        | 1.52 | 0.040   | 17.36 | 99.64                               |
| F9  | 2        | 1.53 | 0.067   | 17.42 | 99.41                               |
| F10 | 2        | 1.53 | 0.000   | 17.54 | 100.28                              |
| 平均值 | —        | 1.51 | 0.050   | 17.17 | 99.59                               |

注:连续逆流反萃试验从开机到出液约 2.75 h。

由表 1 数据可以看出,连续逆流萃取试验从开机计时运行 6 h 达到稳定,流比在 0.91~1.10 浮动,平均流比为 1.05;各阶段硼萃取率在 95% 以上,平均萃取率为 95.49%,负载有机相中硼含量平均

为 11.41 g/L。

由表 2 数据可以看出,连续逆流反萃试验从开机计时运行 4.75 h 达到稳定,流比在 1.40~1.54 浮动,平均流比为 1.51;各阶段硼反萃率达 99% 以

上,平均反萃率为99.59%,反萃液中硼含量平均为17.17 g/L,表明反萃过程有浓缩作用。

由表3可见,萃取级数增加,硼萃取率先大幅度增大后缓慢增大,在萃取级数为5级时,硼萃取率才

能达95%以上,因此,萃取级数选择5级是合理的。

由表4可见,随着反萃级数的增加,硼反萃率逐渐增大,为了使硼反萃率达到98%以上,反萃级数不得少于5级。

表3 连续逆流萃取过程中B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>各级指标

Table 3 Indexes of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the continuous countercurrent extraction process

| 序号 | 1级  |            | 2级  |            | 3级  |            | 4级  |            | 5级  |            |
|----|---|------------|---|------------|---|------------|---|------------|---|------------|
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级萃取率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级萃取率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级萃取率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级萃取率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级萃取率/<br>% |
| C4 | 4.128   | 67.18      | 1.896   | 84.92      | 1.020   | 91.89      | 0.678   | 94.61      | 0.576   | 95.42      |
| C6 | 4.396   | 65.05      | 1.748   | 86.10      | 0.918   | 92.70      | 0.666   | 94.70      | 0.588   | 95.32      |
| C8 | 4.324   | 65.62      | 1.642   | 86.94      | 0.844   | 93.29      | 0.634   | 94.96      | 0.572   | 95.45      |
| 平均 | 4.282   | 65.95      | 1.762   | 85.99      | 0.927   | 92.62      | 0.659   | 94.75      | 0.578   | 95.40      |

表4 连续逆流反萃过程中B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>各级指标

Table 4 Indexes of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the continuous countercurrent stripping process

| 序号 | 1级  |            | 2级  |            | 3级  |            | 4级  |            | 5级  |            |
|----|---|------------|---|------------|---|------------|---|------------|---|------------|
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级反萃率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级反萃率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级反萃率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级反萃率/<br>% | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 级反萃率/<br>% |
| F4 | 0.840   | 5.25       | 2.29  | 14.33      | 4.920   | 30.80      | 9.60  | 60.09      | 15.88   | 99.41      |
| F5 | 0.745   | 4.23       | 1.96  | 11.15      | 4.350   | 24.75      | 8.90  | 50.65      | 17.50   | 99.59      |
| F6 | 0.680   | 3.92       | 1.78  | 10.26      | 3.985   | 22.97      | 8.45  | 48.72      | 17.26   | 99.52      |
| F7 | 0.610   | 3.47       | 1.62  | 9.21       | 3.685   | 20.97      | 7.90  | 44.95      | 17.35   | 98.73      |
| F8 | 0.565   | 3.25       | 1.525   | 8.79       | 3.460   | 19.95      | 7.75  | 44.68      | 17.20   | 99.17      |
| 平均 | 0.688   | 4.02       | 1.835   | 10.75      | 4.080   | 23.89      | 8.52  | 49.82      | 17.04   | 99.28      |

### 2.3.2 硼与钠、钾、钙、镁的分离效果

在5级混合澄清槽中完成了连续逆流萃取试验,考察了硼与富硼老卤中钾、钠、钙、镁的分离情况,结果见表5。由表5数据可知,该萃取体系对硼有良好的选择性,硼的萃取指标较好,与钠、钾、钙、镁的分离系数较大,分离效果较好。

### 2.4 硼酸产品制备试验

以反萃液为原料,采用高温蒸发—低温冷却结晶工艺进行硼酸制备试验,为提高硼酸产品回收率,将产出的母液、重溶液和洗水进行循环利用,试验结

果见表6和表7。

表5 硼与其他组分的分离指标

Table 5 Separation indexes of boron and other components

| 组分                            | 原料中含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 萃余液中含量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 分配比D   | 分离系数β     |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------|-----------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.58                          | 0.567                           | 20.180 | —         |
| Na                            | 1.10                           | 0.93                            | 0.174  | 115.97    |
| K                             | 18.33                          | 17.74                           | 0.031  | 650.96    |
| Ca                            | 167.85                         | 167.65                          | 0.001  | 20 180.00 |
| Mg                            | 0.94                           | 0.94                            | 0      | 完全分离      |

表6 反萃液制备硼酸试验结果

Table 6 Experimental results of boric acid preparation from stripping solution

| 编号 | 投入   |                         | 产品 | 产出     |       |       |
|----|------|-------------------------|----|--------|-------|-------|
|    | 体积/L | 含量/(g·L <sup>-1</sup> ) |    | 质量/g   | 含量/%  | 回收率/% |
| B0 | 8.00 | 16.84                   | 硼酸 | 213.56 | 56.04 | 88.83 |
| B1 | 6.85 | 16.84                   |    | 210.99 | 56.56 | 95.57 |
| B2 | 6.92 | 16.84                   |    | 204.12 | 56.06 | 96.43 |
| B3 | 6.72 | 16.84                   |    | 200.89 | 55.90 | 97.09 |

注:每次产出的母液、重溶液和洗水作为下一次投入的原料,不足部分由新鲜反萃液补充。

表7 试验产出硼酸产品质量  
Table 7 The quality of prepared boric acid products

/%

| 项目            | 杂质含量≤ |            |                        |          |          |          |         |
|---------------|-------|------------|------------------------|----------|----------|----------|---------|
|               | 硼酸    | 水不溶物       | 硫酸盐(SO <sub>4</sub> 计) | 氯化物(Cl计) | 铁(Fe)    | 重金属(Pb计) |         |
| 试验产品          | B0    | 100.1      | 0.048                  | 0.008 8  | 0.000 33 | 0.000 60 | —       |
|               | B1    | 100.4      | 0.029                  | 0.012 0  | 0.000 78 | 0.001 40 | —       |
|               | B2    | 99.55      | 0.019                  | 0.006 5  | 0.000 37 | 0.000 23 | —       |
|               | B3    | 99.27      | 0.030                  | 0.014 0  | 0.000 95 | 0.000 63 | —       |
| GB/T 538—2018 | 优等品   | 99.6~100.8 | 0.010                  | 0.10     | 0.010    | 0.001 0  | 0.001 0 |
|               | 一等品   | 99.4~100.8 | 0.040                  | 0.20     | 0.050    | 0.001 5  | —       |
|               | 合格品   | ≥99.0      | 0.060                  | 0.60     | 0.100    | 0.002 0  | —       |

由表6可见,单次制备硼酸,硼回收率为88.83%;将产出的母液、重溶液和洗水循环使用,循环3次,硼回收率达到97.09%,相对单次试验硼回收率提高了8个百分点左右。

由表7数据可见,采用重溶—冷却结晶+过滤洗涤结合的精制手段制备硼酸产品,产品可达到硼酸产品质量标准GB/T 538—2018要求。硼总回收率为95.49%×99.59%×97.09%=92.33%。

### 3 结论

1)通过单级萃取和反萃条件试验,获得了适宜的工艺参数:以磺化煤油为稀释剂、异辛醇用量50%、萃取相比O/A=1.0、萃取混合时间15 min;反萃剂为pH=1的稀盐酸、反萃相比O/A=1.5、反萃混合时间15 min。以此条件采用5级混合澄清槽进行了连续逆流萃取—反萃运转试验,硼萃取率为95.49%,硼与钾、钠、钙、镁的分离效果较好,异辛醇萃取体系对硼有较好的选择性;硼反萃率为99.59%,反萃液中硼含量为17.17 g/L。

2)采用高温蒸发—低温冷却结晶工艺制备硼酸产品,硼单次回收率为88.83%,将每次产出的母液、重溶液和洗水循环使用,硼回收率大幅度提高,循环3次,硼回收率提高至97.09%,产品均达到国家质量标准(GB/T 538—2018)要求。

3)采用“溶剂萃取—反萃—高温蒸发—低温冷却结晶—重溶—冷却结晶—过滤洗涤—干燥”工艺从高钙富硼老卤中高效地分离回收了硼,硼总回收率为92.33%。

#### 参考文献

[1] 聂宾汗,陈甲斌,余良晖.国内外硼资源供需形势分析[J].自然资源情报,2023(4):14-20.  
NIE B H, CHEN J B, YU L H. Analysis of supply and demand situation of global boron resources[J]. Natural Resources Information, 2023(4):14-20.

[2] 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 supply and demand tendency of boron resources in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(5):9-12, 27.

[3] 白燕祥,王松博,国爽,等.青海柴达木盆地盐湖资源元素利用及研究现状[J].盐科学与化工,2023,52(3):1-6,19.  
BAI Y X, WANG S B, GUO S, et al. Utilization and research status of salt lake resources in Qaidam Basin, Qinghai[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2023, 52(3):1-6, 19.

[4] 林陈晓,郭亚飞,高道林,等.酸化冷冻法从提钾母液中提取硼酸的最佳工艺[J].天津科技大学学报,2013,28(3):43-46.  
LIN C X, GUO Y F, GAO D L, et al. Optimal process of extracting boric acid through acidification and refrigeration from mother liquor after potassium extraction[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2013, 28(3):43-46.

[5] 张利珍,赵恒勤,谭秀民,等.D564树脂提硼试验研究[J].化工矿物与加工,2013(1):9-12.  
ZHANG L Z, ZHAO H Q, TAN X M, et al. Experimental study on extracting boron by D546 resin[J]. Industrial Minerals & Processing, 2013(1):9-12.

[6] YAN C Y, YI W T, MA P H, et al. Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3):564-571.

[7] 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 (China), 2019, 47(6):37-41.

[8] GUO J, YANG Y, GAO X Y, et al. Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols[J]. Hydrometallurgy, 2020, 170:1-9.

(下转第170页)

- New tin mines and production sites near Kültepe in Turkey; a third-millennium BC highland production model[J]. *Antiquity*, 2015, 89(345):596-612.
- [73] NEZAFATI N, PERNICKA E, MOMENZADEH M. Introduction of the Deh Hosein ancient tin-copper mine, western Iran; evidence from geology, archaeology, geochemistry and lead isotope data[J]. *TUBA-AR*, 2009(12):223-236.
- [74] CLEUZIOU S, BERTHOUD T. Early tin in The Near East; a reassessment in the light of new evidence from Western Afghanistan [J]. *Expedition*, 1982, 25(1):14-19.
- [75] PARZINGER H, BOROFKA N. Woher stammt das zinn der bronzezeit in Mittelasien [J]. *Archäologie in Deutschland*, 2001(3):12-17.
- [76] PARZINGER H, BOROFKA N. Das zinn der bronzezeit in Mittelasien I; die siedlungsarchäologischen untersuchungen im umfeld der Zinnlagerstätten. *Archäologie in Iran und Turan* 5[C]//Philipp von Zabern, Mainz, 2003.
- [77] THORNTON C P, LIEZERS L K, LIEZERS C C, et al. Stech and pigott revisited; new evidence concerning the origins of tin bronze in the light of chemical and metallographic analyses of the metal artefacts from Tepe Yahya, Iran [C]//KARS H, BURKE E. *Proceedings of the 33rd International Symposium on Archaeometry*. 22-26. April 2002, Amsterdam. *Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies* 3. University of Amsterdam, Amsterdam, 2002:395-398.
- [78] YAMAZAKI E, NAKAI S, SAHOO Y, et al. Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2014, 52:458-467.
- [79] 彭子成, 孙卫东, 黄允兰, 等. 赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究[J]. *考古*, 1997(7):53-61.
- PENG Z C, SUN W D, HUANG Y L, et al. A preliminary study on the destination of ancient mineral materials in Jiangxi, Hubei and Anhui provinces [J]. *Archaeology*, 1997(7):53-61.

### (上接第 60 页)

- [9] 谢铿, 王海北, 刘三平, 等. 高锂盐湖卤水萃取分离硼[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(8):30-35.
- XIE K, WANG H B, LIU S P, et al. Extraction and separation of boron from salt lake brine containing high lithium[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(8):30-35.
- [10] 李贺, 宁顺明, 张丽芬, 等. 盐湖老卤中硼的萃取工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3):107-110, 115.
- LI H, NING S M, ZHANG L F, et al. Technique for extraction of boron from salt lake brines [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(3):107-110, 115.
- [11] 徐振亚, 苏慧, 张健, 等. 萃取法在盐湖卤水提硼中的研究进展[J]. *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 [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(11):1259-1268.
- [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 extractant for boron recovery from salt-lake brine [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(8):1647-1655.