崔鹏洋,胡真榕,彭姣玉,等. 硫酸盐型卤水硼酸盐富集规律及稀释提硼过程研究[J]. 盐湖研究,2026,34(2):50-57.
Cui P Y, Hu Z R, Peng J Y, et al. A Study on the evaporative concentration of sulfate-type brine and the efficiency of boron recovery by dilution[J]. Journal of Salt Lake Research, 2026, 34(2): 50-57.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025084
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025084

硫酸盐型卤水硼酸盐富集规律及稀释提硼过程研究

崔鹏洋[1,2,3],胡真榕[1,2],彭姣玉[1,2*],董亚萍[1,2],李 武[1,4]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源绿色高值利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学,北京 100049;
4. 青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁 810008)

摘 要:"稀释成盐"法在硫酸镁亚型盐湖高效提硼中展现出一定的潜力,但在化学组分迥异的硫酸钠亚型盐湖中提硼的适用性及其结晶机理尚不明确,这成为制约该技术普适化应用的关键科学问题。为阐明不同类型卤水对稀释结晶行为的影响规律,研究以大柴旦(硫酸镁亚型)和吉布茶卡(硫酸钠亚型)卤水为对象,运用拉曼技术和结晶动力学方法,系统对比了两种体系中硼物种的演化规律与稀释提硼效果。结果表明,卤水化学组分是影响高效提硼的关键因素:硫酸镁亚型浓缩盐卤中独特的离子环境促使硼高度聚合生成$B_6O_7(OH)_6^{2-}$,形成了有利于稀释结晶的极大过饱和体系,硼回收率可达90%以上,产品纯度较高;相反,硫酸钠亚型盐卤中硼酸钠和硼酸镁共存,卤水中$B_6O_7(OH)_6^{2-}$关键物质含量降低,其稀释结晶行为赋予了两种盐类的竞争结晶特征,硼分离效果降低。研究成果为"稀释成盐"法对不同类型盐湖硼资源高效绿色开发提供了重要的理论指导和技术支撑。

关键词:硫酸盐型盐湖;硼酸盐;稀释法;结晶动力学;硼回收
中图分类号:TS39;P619.211 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2026)02-0050-08

青藏高原盐湖卤水拥有丰富的液体硼资源,其化学组成主要包括碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型三大类[1-3],其中,硫酸盐型盐湖卤水中硼的赋存形态及结晶行为最为复杂,蒸发过程,通常以四硼酸镁($MgO\cdot 2B_2O_3$)的"综合统计"形式赋存于卤水中[4,5];浓缩过程中则表现为极大的过饱和溶解度现象,湖底沉积的硼镁矿种类多、储量大,且硼矿成因十分复杂。围绕盐湖硼资源开发和硼矿成因机制问题,研究者从硼酸盐溶液化学[6,7]、地球化学[8,9]和矿物学[10,11]角度开展了大量研究,并取得了阶段性成果。高世扬等[12-15]针对高镁富硼盐卤提出了"稀释成盐"化学新说,林勇杰等[16]针对青藏盐湖柱硼镁石等硼镁矿发展了"冷冻稀释成硼"成因机制。"稀释成盐"是指对硫酸盐型富硼老卤进行加水稀释后,由于盐溶液介稳区受到破坏,不同稀释度盐卤室温放置过程中均可加速水合硼酸镁盐结晶析出的一种特殊析盐现象,结晶析盐类型因稀释比例、硼浓度和温度而异,主要分为六硼酸盐、四硼酸盐、三硼酸盐和二硼酸盐等[17,18]。研究表明,青藏盐湖硼镁矿的形成是硼内在固有属性和外在特定条件相耦合的结果[19-23]:干冷环境下蒸发浓缩的富硼盐卤与入湖含硼补给淡水(泉水、地下水、河水等)发生稀释掺杂作用,卤水中硼酸盐介稳区受到破坏,高聚硼络阴离子发生水解等反应,溶液酸碱度随之变化,使其相对应的硼酸镁矿自卤水中缓慢沉积析出,称之为稀释成硼机制。稀释成盐过程中稀释掺杂和干冷环境等仅是外在推动力,而盐湖卤水中硼的存在形态变化则是关键。根据Raman和^{11}B NMR研究,硫酸镁亚型原始卤水中硼主要以$B(OH)_3$和$B(OH)_4^-$形式存在,并伴有少量$B_3O_3(OH)_4^-$,蒸发过程中不断聚合生成$B_3O_3(OH)_4^-$和$B_6O_7(OH)_6^{2-}$等多聚硼氧配阴离子,这也阐释了同名阳离子氯化镁饱和盐卤中硼酸镁盐存在极大过饱和溶解性的根本原因[24]。然而,加水稀释促进了这些多聚硼氧配阴离子的解离,打破了浓缩在盐卤中

收稿日期:2025-10-20;**修回日期:**2025-11-06
基金项目:青海省国际合作专项(2024-ZJ-804);青海省科协中青年托举工程项目(2023QHSKXRCTJ46)
作者简介:崔鹏洋(2001—),女,在读硕士研究生,研究方向:硼及同位素分离。Email:cuipengyang23@isl.ac.cn。
通信作者:彭姣玉(1985—),女,副研究员,硕士生导师,主要从事盐卤硼酸盐化学与硼同位素分离。Email:pengjy@isl.ac.cn。

硼酸盐原有的介稳态,从而加速了水合硼酸镁的结晶析出,也被称为稀释掺杂效应[25]。值得注意的是,稀释结晶过程水合硼酸镁盐固相硼含量大于35%(B_2O_3计),纯度高,且无其他共存盐类结晶析出,其品质优于我国大多数硼矿石(5%~30%,B_2O_3计),可直接用于玻璃、陶瓷等行业。因此,"稀释成盐"现象不仅为青藏盐湖硼镁矿地球化学成因提供新的理论依据,同时也为当前卤水液体硼矿绿色开发提供新技术、新方法。

研究发现,低温、高硼浓度和合适的稀释比有利于硼酸镁盐的结晶,卤水提硼率可达88%(B_2O_3计),远高于酸法提硼,有望应用于盐湖卤水硼资源的高效绿色分离。然而,硫酸盐型盐湖通常包含硫酸镁亚型和硫酸钠亚型两种类型[26]。这两种卤水化学组成的差异将导致不同的蒸发结晶路径,进而影响硼酸镁盐的赋存形态及结晶行为,使其稀释成盐规律和结晶机制尚不明确,稀释法技术用于硫酸盐型卤水高效提硼过程仍有待强化。基于此,本研究利用拉曼技术系统对比研究了两种亚类型卤水蒸发结晶路径、硼物种演化规律以及稀释结晶动力学行为,并将稀释法技术应用于两种类型卤水中硼资源的分离,为不同类型硫酸盐型盐湖硼资源的高效、绿色开发提供技术支撑。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

卤水原料:选取大柴旦盐湖(硫酸镁亚型)和吉布荼卡(硫酸钠亚型)两种不同类型盐湖卤水进行对比研究,并对其进行室温蒸发制备不同阶段浓缩盐卤 DL_5 和 JBL_5,用于后续结晶动力学和稀释提硼实验。各阶段卤水组成如表1所示。

表1　实验卤水组成

Table 1　Compositions of the brine used in experiments

($g\cdot L^{-1}$)

卤水	密度/($g\cdot cm^{-3}$)	pH	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	B_2O_3	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
DL_0	1.210 1	7.52	0.05	115.85	2.20	0.54	7.31	191.53	1.03	14.43	—
JBL_0	1.046 7	8.98	0.33	18.17	3.54	0.06	1.06	24.17	2.18	12.86	1.11
DL_5	1.395 6	4.23	0.27	0.11	0.023	0.01	9.05	23.70	4.75	2.53	—
JBL_5	1.380	7.37	0.42	5.97	4.22	0.002	2.19	10.75	5.54	10.50	0.19

实验仪器:X射线衍射仪(XRD,PANalytical),使用Cu Kα1辐射源(λ = 0.154 nm),管电压设置为40 kV,管电流设置为30 mA,扫描范围为5°~70°(2θ)。拉曼光谱仪(DXR,Thermo Fisher Scientific),激发波长532 nm,光谱范围400~2 600 cm^{-1},曝光时间180 s,分辨率3 cm^{-1},光栅1 200线。

1.2　结晶动力学测定与模型分析

精确称取一定质量的富硼浓缩卤水 DL_5 和 JBL_5,加入定量的去离子水进行稀释,将混合溶液置于恒温且密封良好的玻璃容器中搅拌以促进固相沉淀。反应开始后,每隔一定时间通过多孔过滤器快速取样,测定液相中的硼浓度,绘制浓度-时间(c-t)曲线。待结晶完全后,将固相产物过滤,依次用去离子水和无水乙醇洗涤,并在60 ℃下干燥12 h,进行物相鉴定。实验温度设定为278 K和298 K;质量稀释比(卤水/水)分别为0.5和1.0。

根据Nielsen晶体生长理论,晶体生长主要受表面反应过程控制,可分为多核控制晶体表面生长(MA模型)、单核控制晶体表面生长(MB模型)和线性控制晶体表面生长(MC模型)[27-29]。利用MATLAB软件,结合数值优化算法和龙格-库塔法对不同模型进行求解分析,计算获得不同卤水稀释结晶动力学方程,判断结晶机制[30-32]。

1.3　稀释法卤水提硼

根据前期研究,称取一定量的富硼老卤 DL_5 和 JBL_5 进行加水稀释,质量稀释比(卤水/水)为0.5和1.0,搅拌均匀后,稀释液用铝箔封存,分别放置一定温度下结晶15天左右,固液分离,滤饼分别用水、无水乙醇各洗涤三次,干燥后进行物相鉴定(XRD),同时对固相、液相硼含量进行相化学分析,计算结晶率:

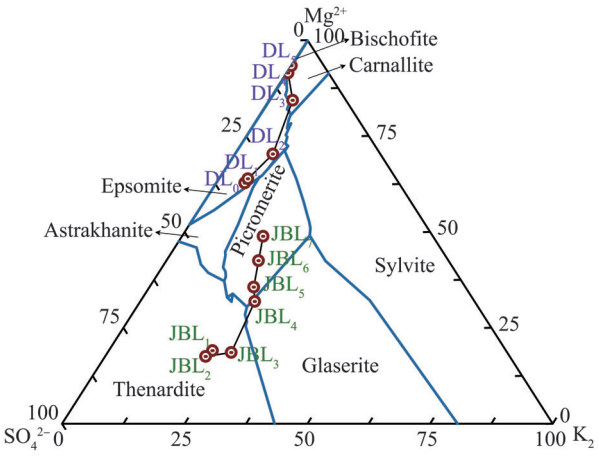
$$R = \left(1 - \frac{c_0 m_0}{c_1 m_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中,c_0 和 c_1 分别是初始稀释卤水和最终滤液的硼浓度,wt%;m_0 和 m_1 分别是初始稀释卤水和最终滤液的总质量,g。

2　结果与讨论

2.1　两种硫酸盐型盐湖卤水蒸发结晶路线及硼富集行为

大柴旦卤水(DL_0)为石盐(NaCl)饱和卤水,而吉布荼卡卤水(JBL_0)需进一步蒸发至石盐饱和点 JBL_1。蒸发结晶路线可近似用NaCl饱和的 Na^+,K^+,Mg^{2+}//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O 水盐体系在298 K下的介稳相图进行描述(图1)[33]。



Astrakhanite: $Na_2SO_4·MgSO_4·4H_2O$; Bischofite: $MgCl_2·6H_2O$; Carnallite: $KCl·MgCl_2·6H_2O$; Epsomite: $MgSO_4·7H_2O$; Glaserite: $3K_2SO_4·Na_2SO_4$; Picromerite: $K_2SO_4·MgSO_4·6H_2O$; Sylvite: KCl; Thenardite: Na_2SO_4

图1 298 K Na^+,K^+,Mg^{2+}//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O水盐体系介稳相图及大柴旦和吉布荼卡卤水蒸发结晶路径

Fig. 1 Crystallization paths of Da Qaidam and Jibuchaka brines at metastable diagram of Na^+,K^+,Mg^{2+}//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O at 298 K

由图1可知,两种不同类型盐湖卤水具有其独特的结晶路线。DL_0卤水体系位于七水硫酸镁相区,其盐类结晶路径依次为石盐(NaCl)、七水硫酸镁($MgSO_4·7H_2O$)、光卤石($KCl·MgCl_2·6H_2O$)和六水氯化镁($MgCl_2·6H_2O$)。在氯化镁饱和老卤(DL_5)中,硼浓度为66 g·L^{-1}(B_2O_3计),卤水组成可简化为$MgO·2B_2O_3$-$MgCl_2$-$MgSO_4$-H_2O,用于稀释提硼实验。

JBL_1卤水则位于无水芒硝(Thenardite)相区,其结晶路径依次为石盐(NaCl)、无水芒硝(Na_2SO_4)、钾芒硝($3K_2SO_4·Na_2SO_4$)和软钾镁矾($K_2SO_4·MgSO_4·6H_2O$),值得注意的是,在石盐结晶初期,有少量无定形碳酸镁结晶析出。当卤水体系蒸发至"JBL_5"钾芒硝相区时,锂盐($LiKSO_4$)达到饱和,继续蒸发至JBL_6、JBL_7,硼酸镁盐结晶析出。因此,研究中选用硼浓度为76 g·L^{-1}(B_2O_3计)的JBL_5富硼卤水进行稀释结晶实验。

由图2可知,硼酸盐随卤水的蒸发浓缩不断富集于老卤中,直至达到极大过饱和溶解度。JBL_5为锂盐饱和卤水,其硼浓度和卤水pH均高于氯化镁饱和老卤DL_5。

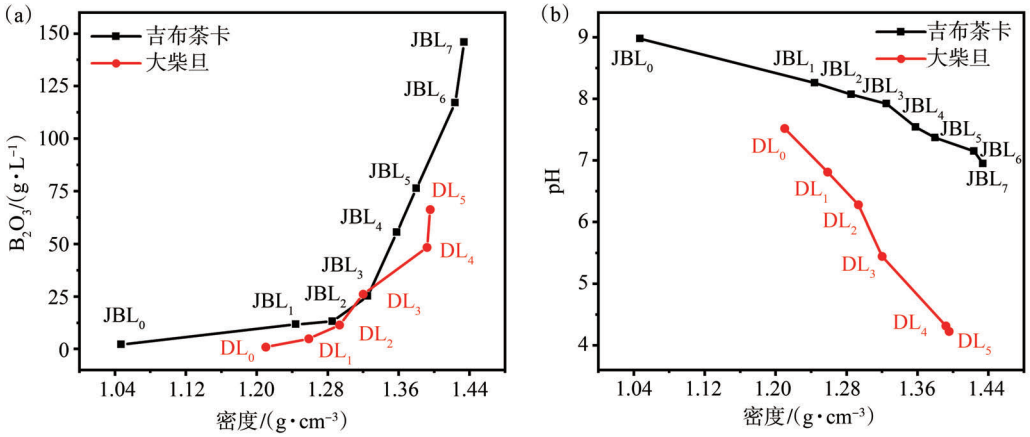


图2 吉布荼卡和大柴旦蒸发浓缩过程硼浓度和pH值随密度变化关系

Fig. 2 Variation of boron concentration and pH with density for JBL and DL

2.2 卤水蒸发过程中硼酸盐形态的拉曼光谱分析

利用拉曼光谱技术对硫酸镁亚型和硫酸钠亚型两种卤水蒸发浓缩中硼的化学形态进行表征(图3)。硼氧配阴离子的特征拉曼特征峰主要位于400~1 000 cm^{-1}[34],由于卤水中SO_4^{2-}在981 cm^{-1}处存在极强的对称伸缩振动干扰峰,本研究重点跟踪了400~950 cm^{-1}区间硼氧配阴离子的变化规律,拉曼归属见表2、表3,对两种类型卤水蒸发过程中硼的赋存形式分析如下:

(1)在原始卤水体系中,两种卤水的总硼浓度较低(DL_0: 0.030 mol·L^{-1}, JBL_0: 0.063 mol·L^{-1}),卤水pH在7.0~9.0之间,硼的主要化学形态为$B(OH)_3$(~876 cm^{-1})和$B(OH)_4^-$(~747 cm^{-1}),同时,含有少量的$B_3O_3(OH)_4^-$(~615 cm^{-1})。

(2)随着卤水的蒸发浓缩,多聚硼酸根离子通过聚合反应不断生成,其形成种类高度依赖于盐湖卤水化学类型。对于硫酸镁亚型的大柴旦盐湖,蒸发后期卤水体系呈现"低钠高镁"特征,硼氧配阴离子逐渐聚合成高聚度$B_6O_7(OH)_6^{2-}$(~630 cm^{-1})。尤其在DL_4~DL_5阶段,$B(OH)_3$和$B_3O_3(OH)_4^-$特征峰强度

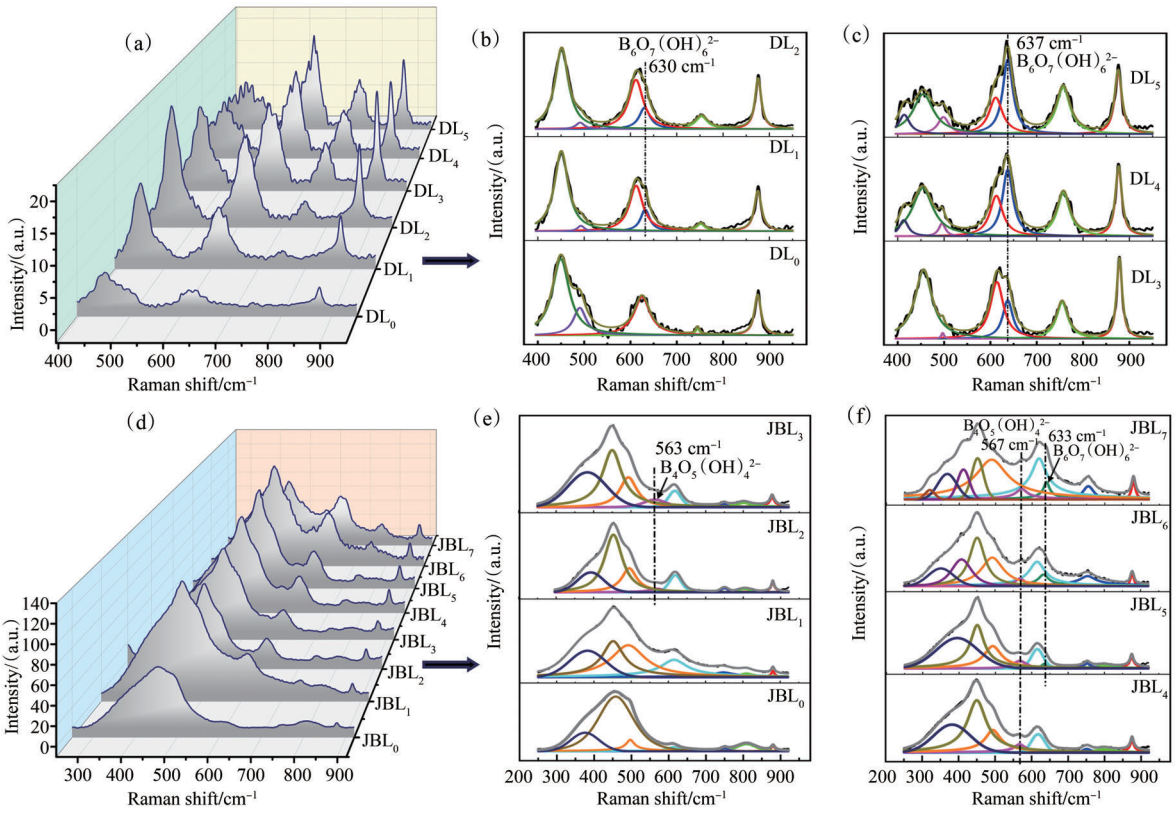


图3　大柴旦和吉布荼卡盐湖盐水蒸发过程中硼酸盐形态的拉曼光谱

Fig. 3　Raman spectra of borate speciation in Da Qaidam and Jibuchaka brines during evaporation

表2　大柴旦盐湖卤水蒸发过程中硼酸盐形态的拉曼谱分配

Table 2　Raman spectral assignments for borate speciation in Da Qaidam salt lake brine during evaporation

DL_0	DL_1	DL_2	DL_3	DL_4	DL_5	振动模式	归属
874 s	875 s	876 s	877 s	877 s	876 s	$\nu_s(B_{(3)}\text{-}O)$	$B(OH)_3$
—	752 w	753 m	755 s	757 s	757 s	$\nu_s(B_{(4)}\text{-}O)$	—
744 vw	—	—	—	—	—		$[B(OH)_4]^-$
618 s	613 s	613 s	614 s	614 s	614 s	$\gamma(S\text{-}O)/\nu_p[B_3O_3(OH)_4]^-$	$SO_4^{2-}/[B_3O_3(OH)_4]^-$
—	631 m	630 m	637 s	638 s	637 vs	$\nu_p[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$	$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$
490 m	491 w	492 w	495 w	492 m	498 m	$\delta(B_{(4)}\text{-}O)$	$B(OH)_3/[B_3O_3(OH)_4]^-$
—	—	—	—	416 w	416 w		
450 s	451 s	452 vs	456 s	454 m	455 m	$\gamma(S\text{-}O)$	SO_4^{2-}

注:s-高;m-中;w-低;v-极其。$B_{(3)}$,$B_{(4)}$分别表示三硼和四硼

表3　吉布荼卡盐湖卤水蒸发过程中硼酸盐形态的拉曼光谱分配

Table 3　Raman spectra assignments for borate speciation in Jibuchaka Salt Lake brine during evaporation

JBL_0	JBL_1	JBL_2	JBL_3	JBL_4	JBL_5	JBL_6	JBL_7	振动模式	归属
878 w	880 w	879 m	877 m	875 s	875 s	877 s	879 s	$\nu_s(B_{(3)}\text{-}O)$	$B(OH)_3$
809 bm	809 w	805 w	801 w	798 vw	799 vw	—	—	τ (BOH)	—
—	-	-	750 w	751 m	752 m	754 m	754 m	$\nu_s(B_{(4)}\text{-}O)$	—
748 vw	747vw	749 w	—	—	—	—	—		$[B(OH)_4]^-$
—	—	—	—	—	637 w	633 m	639 s	$\nu_p[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$	$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$
612 w	615 m	618 s	617 s	617 s	615 s	615 s	619vs	$\gamma(S\text{-}O)/\nu_p[B_3O_3(OH)_4]^-$	$SO_4^{2-}/[B_3O_3(OH)_4]^-$
—	—	569 w	564 m	567 m	567 m	568 m	571 s	$\nu_p[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$
497 m	492 bs	495 s	493 s	494 s	493 s	492 bs	490 bs	$\delta(B_{(4)}\text{-}O)$	$B(OH)_3/[B_3O_3(OH)_4]^-$
458 bs	452 s	453vs	450 s	450 s	450 s	451 s	450 s	$\gamma(S\text{-}O)/\delta(B_{(4)}\text{-}O)$	$SO_4^{2-}/[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$
—	—	—	—	—	—	408 s	411 s	$\delta(B_{(4)}\text{-}O)$	—
375 bm	383 bs	393 m	383 bs	382 bs	395 bs	351 bs	367 bs		$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

注:s-高;m-中;w-低;v-极其。$B_{(3)}$,$B_{(4)}$分别表示三硼和四硼

减弱，而 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 离子拉曼特征峰强度增强，成为主要的硼物种，因此，DL_5 浓缩老卤中硼的主要赋存形态为 $B(OH)_3$、$B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$。

（3）对于硫酸钠亚型的吉布茶卡盐湖，卤水体系具有“高钠低镁”特征，呈弱碱性。蒸发前期（JBL_0-JBL_4），卤水中硼氧配阴离子不断聚合生成 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$（~567 cm^{-1}）离子，未发现 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 离子特征峰。随着卤水蒸发浓缩（JBL_5-JBL_7），在 633 cm^{-1} 处逐渐出现 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 离子弱特征峰，$B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 离子特征峰持续增强。因此，该浓缩卤水中硼的主要赋存形态为 $B(OH)_3$、$B(OH)_4^-$、$B_3O_3(OH)_4^-$、$B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$。

综上分析，两种硫酸盐型卤水因其化学组分的差异，蒸发浓缩过程中硼的化学形态变化规律也不相同，多聚硼氧配阴离子的生成是硼在浓缩老卤存在极大过饱和溶解度的内在原因，尤其是硫酸镁亚型盐卤中，高聚度 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 是主要的赋存形态，对稀释过程硼酸镁盐的结晶行为具有重要的影响。

2.3 浓缩盐卤稀释结晶动力学

DL_5 和 JBL_5 浓缩卤水 1.0 稀释比结晶过程 *c-t* 曲线如图 4 所示。两种不同类型卤水的稀释结晶行为差异显著。具有“高钠低镁”特征的 JBL_5 卤水表现出较快的结晶速率，278 K 和 298 K 下结晶时间均可在 200 h 内达到平衡。而“高镁低钠”特征的 DL_5 卤水虽结晶时间较长，但具有较低的平衡浓度，特别是 278 K 低温下浓度差异更为明显，JBL_5 稀释卤水硼浓度由 2.79%（B_2O_3 计）降低至 1.06%（B_2O_3 计），DL_5 稀释卤水则由 2.49%（B_2O_3 计）降低至 0.3% 左右，结晶率高达 88%，而 JBL_5 卤水虽硼浓度较高，但结晶率仅为 62% 左右，远低于 DL_5，表明“高镁低钠”特征的硫酸镁亚型富硼盐卤更有利于硼酸镁盐的结晶析出。这主要与卤水中硼氧配阴离子的赋存形态密切相关。由拉曼谱图可知，DL_5 卤水中高聚合度 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 为主要物种，溶液表观过饱和度较大，加水稀释后，高聚度硼氧配阴离子发生解聚，打破原有介稳平衡态，从而促进不同水合硼酸镁的结晶析出。JBL_5 卤水虽总硼浓度较高，但 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 的相对含量较低，且溶液呈弱碱性，卤水中的 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 倾向生成四硼酸钠盐，因此，溶液中硼酸镁表观过饱和度降低，结晶率下降。

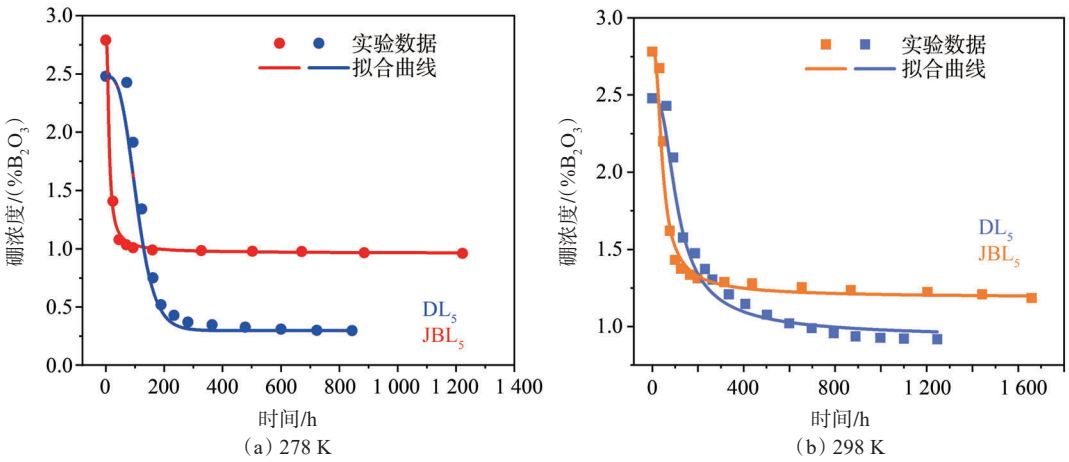


图4 DL_5 和 JBL_5 卤水 1.0 稀释比硼酸盐结晶过程

Fig. 4 Crystallization processes of borates crystallized from DL_5 and JBL_5 brines with 1.0 dilution ratio

对 DL_5 和 JBL_5 稀释卤水结晶过程进行动力学分析，拟合结果如表 4 所示。结果表明，1.0 稀释比条件下，两种类型卤水中水合硼酸镁的结晶动力学均符合 MA 模型，拟合系数效果较好，表明结晶过程主要受多核表面生长机理控制。且在稀释成盐过程中，本卤水体系中较大的表观过饱和度成为晶体快速生成的主要驱动力。而 MA 模型表明晶体生长是通过现有晶体表面不断形成新的二维晶核并铺展来实现

表4 不同卤水体系的最优MA模型动力学参数

Table 4 Optimal MA model kinetic parameters for different brine systems

卤水体系	温度/K	最优模型	*k*	R^2	*S*
DL_5	278	MA-1	0.015 8	0.991 89	0.044 4
DL_5	298	MA-2	0.013 7	0.981 9	0.050 4
JBL_5	278	MA-2	0.108 2	0.946 1	0.008 1
JBL_5	298	MA-2	0.032 9	0.977 9	0.048 7

注：*k*-速率常数；R^2-决定系数；*S*-标准误差

的,在高过饱和度体系中尤为常见,因为高过饱和度降低了表面成核的能垒,促进了新晶核的密集形成。因此,MA模型能够很好地描述本体系中由表观过饱和度驱动的结晶过程。这与结晶动力学中大多数为MA模型的结论相一致,不同温度下计算求得结晶动力学方程如下:

(1)硫酸镁亚型DL_5,1.0稀释比

$$278\ K:-dc/dt = 0.0158(2.48 - c)^{2/3}(c - 0.297)^2 \quad (2)$$

$$298\ K:-dc/dt = 0.0137(2.479 - c)^{2/3}(c - 0.917)^2 \quad (3)$$

(2)硫酸钠亚型JBL_5,1.0稀释比

$$278\ K:-dc/dt = 0.1082(2.791 - c)^{2/3}(c - 0.961)^2 \quad (4)$$

$$298\ K:-dc/dt = 0.0329(2.782 - c)^{2/3}(c - 1.185)^2 \quad (5)$$

综上所述,两种类型的卤水在稀释结晶过程中硼酸镁盐普遍遵循多核层生长机理,但具体结晶速率和析盐率与卤水化学成分和硼赋存形态密切相关。

2.4　稀释法技术在硫酸盐型盐湖卤水提硼中的应用

对浓缩盐卤DL_5和JBL_5进行稀释提硼。由表5和图5可知,在DL_5盐卤中,不同稀释条件下结晶固相均为硼酸镁盐,无其他共存盐类,硼含量均大于34%(B_2O_3计),高于目前我国盐湖湖底沉积的硼镁矿石品位,可直接作为含硼优质原料应用于玻璃、陶瓷等领域。硼酸镁的结晶率大于83%,随温度和稀释比的降低而升高,在258 K和0.50稀释比条件下硼酸镁的结晶率可达90%,优于盐湖卤水传统酸法提硼收率(约75%)[35-37]。然而,对于硫酸钠亚型JBL_5盐卤,卤水中硼酸钠与硼酸镁共存,前者结晶受温度影响较大,后者则同时受温度和稀释两个因素影响,因此,其稀释结晶行为赋予了两种硼酸盐的竞争结晶特征。具体表现为:(1)在268 K低温下,温度是结晶的主要影响因素,而稀释比的影响则相对较小。此时,硼酸钠因其负温度效应也称冷冻结晶,即溶解度随温度降低而急剧减小,获得强大的热力学结晶驱动力,从而优先结晶析出,且伴有十水芒硝的共沉淀。但这种冷冻结晶导致最终得到的固相产物为混合盐,使得固相中的硼含量低下,产品纯度不高。尽管硼结晶率可以达到80%左右,但选择性差,未能有效分离目标产物。(2)在278 K时,稀释效应

表5　稀释法从不同富硼浓缩卤水中回收硼的结果

Table 5　Results of boron recovery from different boron-concentrated brines by dilution method

卤水	稀释比(水/卤水)	温度/K	固相硼含量/(B_2O_3 %)	结晶率 R/%	物相鉴定(XRD)
DL_5	0.5	278	44.57	85.50	三方硼镁石+库水硼镁石+三硼酸镁水合物
		258	34.75	90.04	章氏硼镁石+六硼酸镁水合物
	1.0	278	39.11	83.20	三方硼镁石+三硼酸镁水合物
		258	34.52	88.61	三方硼镁石+三硼酸镁水合物
JBL_5	0.5	268	22.35	80.81	硼砂+芒硝
	1.0	278	34.48	74.41	三硼酸镁水合物
		268	31.78	80.26	硼砂+芒硝

注:三方硼镁石:$Mg_2[B_6O_7(OH)_6]_2\cdot 9H_2O$;库水硼镁石:$MgB_3O_3(OH)_5(H_2O)_4\cdot H_2O$;三硼酸镁水合物:$MgB_3O_3(OH)_5\cdot 6H_2O$;章氏硼镁石:$Mg(H_2O)_5B_4O_5(OH)_4\cdot 2H_2O$;六硼酸镁水合物:$MgB_6O_7(OH)_6\cdot 3H_2O$;硼砂:$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$;芒硝:$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$



DL_5:(a、b)278 K,稀释比为1.0和0.5;(c、d)258 K,稀释比为1.0和0.5,JBL_5:(e)278 K,稀释比为1.0;(f、g)268 K,稀释比为1.0和0.5

图5　不同条件下稀释卤水析出硼酸盐结晶固相

Fig. 5　Crystalline borate solids precipitated from diluted brines under different conditions

转而成为影响结晶的主要因素。硼酸钠溶解度随温度升高而增大,极大地削弱了硼酸钠在低温下的结晶趋势。而此时,在低温下被冷冻结晶所掩盖的稀释作用,随着温度的升高,慢慢凸显出来。稀释过程有效降低卤水黏度,克服了硼酸镁盐结晶的动力学障碍,因此,结晶行为遵循“稀释成盐”机制,硼酸镁盐得以优先结晶析出,所得结晶固相为纯硼酸镁盐,无其他盐类共存,固相硼含量增加,但结晶率却有所下降(74.41%)。故在JBL_5这种独特的“高钠低镁”卤水体系中,硼酸钠与硼酸镁的结晶行为呈现一种由热力学与动力学协同控制的竞争关系。由此表明,稀释法技术对于硫酸镁亚型富硼盐卤具有更高效的提硼效果,但对于硫酸盐亚型盐卤硼资源的分离需综合考虑技术的经济性和操作性。

3 结 论

本研究系统探讨了两种不同硫酸盐型盐湖卤水硼的赋存行为、稀释结晶机制及动力学,得出以下结论:

(1) 硫酸镁亚型和硫酸钠亚型富硼浓缩盐卤均表现出特殊的“稀释成盐”结晶行为,其析盐规律与动力学机制受卤水组成、硼化学形态等因素影响。

(2) 硫酸镁亚型浓缩盐卤化学组成具有“高镁低钠”特征,硼赋存形态以高聚合度$B_6O_7(OH)_6^{2-}$为主要物种,硼酸镁存在极大过饱和溶解度,稀释结晶速率缓慢,但结晶率最高可达90%,结晶机制为多核表面生长机理。

(3) 硫酸钠亚型浓缩盐卤化学组成则具有“高钠低镁”特征,卤水pH呈弱碱性,浓盐体系中硼酸钠与硼酸镁共存,$B_6O_7(OH)_6^{2-}$相对含量降低,结晶机制由硼酸钠和硼酸镁两种盐类的结晶特性决定,低温有利于冷冻析硼,硼砂优先结晶,适宜的温度则有利于稀释析硼,硼酸镁盐优先结晶,析盐过程结晶速率较快,但结晶率降低。

因此,稀释法技术在硫酸镁亚型富硼盐卤中具有更高效的提硼效果,优于酸法提硼,但硫酸钠亚型盐卤中硼分离效果略低于酸化沉淀法。以上结论为两种不同硫酸盐型盐胡硼资源的高效、绿色开发提供了相关理论依据和技术支撑。

参考文献

[1] 向鸿潞,樊启顺,李庆宽,等. 青藏高原盐湖硼矿沉积特征与地球化学约束条件[J]. 地质学报,2025,99(9):3084-3095.

[2] 马鸿颖,李洪普,安永为,等. 柴达木盆地大柴旦盐湖硼矿特征及成因研究[J]. 盐湖研究,2024,32(2):54-61.

[3] 王宇琪. 硫酸盐溶液体系中镁硼酸盐转化规律及机理研究[D]. 天津:天津科技大学,2024.

[4] SWEET T F, FELTON D E, SZYMANOWSKI J, *et al*. Targeting diverse bridging motifs within actinide borosulfates and establishing an unconventional structural hierarchy[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(40): 15953-15960.

[5] YANG H, WANG Z Y, XU C, *et al*. $La_2B_3O_4(OH)_3(SO_4)_2$: A new rare-earth borate-sulfate with second-harmonic generation response[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 317: 123715.

[6] 魏凤单. 硫酸镁亚型盐湖老卤中硼的物种形态与平衡规律研究[D]. 天津:天津科技大学,2022.

[7] 李武,李军,李冰,等. 硼氧酸盐水溶液化学[J]. 盐湖研究,1996,4(2):18-30.

[8] GUO S, ZHAO K D, JOHN T, *et al*. Metasomatic flow of metacarbonate-derived fluids carrying isotopically heavy boron in continental subduction zones: Insights from tourmaline-bearing ultra-high pressure eclogites and veins (Dabie terrane, eastern China)[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2019, 253: 159-200.

[9] 屈李华. 北羌塘盆地热觉茶卡盐湖地球化学特征及矿床成因[D]. 北京:中国地质大学,2015.

[10] 卢欣祥,孙延贵,张雪亭,等. 柴达木盆地北缘塔塔楞环斑花岗岩的SHRIMP年龄[J]. 地质学报,2007,81(5):626-634.

[11] 孙浅,赵明,张文兰. 江苏冶山矽卡岩型硼矿成因机制研究:来自硼酸盐矿物学制约[J]. 高校地质学报,2017,23(3):417-430.

[12] APPLEGARTH L M, PYE C C, COX J S, *et al*. Raman spectroscopic and ab initio investigation of aqueous boric acid, borate, and polyborate speciation from 25 to 80 ℃[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(47): 13983-13996.

[13] GAO S Y, ZHU L, HAO Z, *et al*. Chemistry of borate in salt lake brine (XXXIV)——Phase diagram of thermodynamic non-equilibrium state of MgO-B_2O_3-18%$MgCl_2$-H_2O system at 20 ℃[J]. Science in China (series B, chemistry), 2002, 45(5): 541-550.

[14] 高世扬,夏树屏. 盐卤硼酸盐化学研究进展[J]. 化学通报,1999,66(12):12-16.

[15] 高世扬,李秉孝. 青藏高原盐湖硼酸盐矿物[J]. 矿物学报,1982,2(2):107-112.

[16] 林勇杰,郑绵平,刘喜方. 青藏高原盐湖硼矿资源[J]. 科技导报,2017,35(12):77-82.

[17] PENG J Y, BIAN S J, ZHANG B, *et al*. Research on boron recovery from sulfate-type saline lakes with a novel dilution method[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 47-55.

[18] PENG J Y, BIAN S J, LIN F, *et al*. Synthesis and formation mechanism of pinnoite in sulfated-type boron concentrated brine by dilution method[J]. Phase Transitions, 2017, 90(10): 1025-1033.

[19] KALINKIN M O, AKULOV D A, ABASHEV R M, *et al*. The role of defects in thermoluminescence of pure and rare-earth-doped magnesium tetraborate phosphor[J]. Journal of Luminescence, 2023, 263: 120119.

[20] DE BARROS V S M, DA SILVA A C, DA NOBREGA B P.A. G., *et al*. Luminescent dosimetry materials: A review on doped-magnesium tetraborate[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2025, 229: 112420.

[21] ABDOU N Y, NABIL E. Dosimetric properties of potassium magnesium borate glass doped with copper[J]. Journal of Materials Science, 2022, 33(16): 12927-12940.

[22] NUR N, EVIS D, BAHÇECI E, *et al*. Thermoluminescence

properties of strontium doped magnesium tetraborate [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2019, 146: 5-9.
[23] SANTOS A, SILVEIRA I, LUIZ C, *et al*. Structural, vibrational, and luminescent properties of pure and Ce-doped magnesium lithium aluminoborate glass [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2024, 214: 111548.
[24] 彭姣玉，杨克利，董亚萍，等. 盐湖卤水中硼酸盐化学形态及Raman光谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析，2024，44(9)：2514-2522.
[25] HASSAN M, YOUSUF F, RAHAT M, *et al*. Exploring the effect of Zn doping on the thermoluminescence behavior of lithium magnesium borate [J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2025, 18(3): 101787.
[26] 海擎宇. 硫酸镁亚型盐湖卤水体系下镁钾硫酸盐形成矿物学研究[D]. 北京：中国科学院大学，2018.
[27] 刘锋，陈昆峰，彭超，等. 大尺寸晶体快速生长理论与技术的研究进展[J]. 人工晶体学报，2022，51(Z1)：1732-1744.
[28] 赵丽艳，王成伟，刘文莉，等. Nd:GGG晶体生长及其温度和热应力的理论分析[C]//中国硅酸盐学会晶体生长与材料分会. 第14届全国晶体生长与材料学术会议论文集. 福建：科学技术出版社，2006：144.
[29] 赵骁骥. KDP晶体生长基团及其在生长面上吸附行为的理论研究[D]. 济南：山东大学，2024.
[30] 范磊，周琳. 基于四阶龙格-库塔法的多弹道并行计算研究[J]. 航空科学技术，2024，35(9)：101-110.
[31] 李雨涵. 带泊松跳随机微分方程的龙格-库塔方法[D]. 上海：上海师范大学，2025.
[32] 秦明，徐建桥，周江存，等. 自适应龙格-库塔法在地球变形模拟中的应用[J]. 地球物理学报，2025，68(1)：96-110.
[33] 唐晶晶. Na^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O体系热力学与成盐动态的研究[D]. 天津：天津科技大学，2018.
[34] 彭姣玉，杨克利，边绍菊，等. 盐水溶液中单硼酸盐物种($B(OH)_3$和$B(OH)_4^-$)的拉曼光谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析，2022，42(8)：2456-2462.
[35] WU J, LI B L, LU J. Life cycle assessment on boron production: is boric acid extraction from salt-lake brine environmentally friendly [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2020, 23(7): 1981-1991.
[36] 王文海. 盐湖卤水酸法提硼的工艺研究[J]. 化工管理，2016，31(23)：250.
[37] 苑海青. 盐湖卤水酸法提硼工艺研究分析[J]. 中国高新技术企业，2011，18(27)：85-86.

A Study on the Evaporative Concentration of Sulfate-Type Brine and the Efficiency of Boron Recovery by Dilution

CUI Pengyang[1,2,3], HU Zhenrong[1,2], PENG Jiaoyu[1,2*], DONG Yaping[1,2], LI Wu[1,4]

(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining*, 810008, *China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*; 4. *Qinghai Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: The "dilution-crystallization" method has shown considerable potential for the efficient extraction of boron from magnesium sulfate (Mg-sulfate) subtype salt lakes. However, its applicability and crystallization mechanism in sodium sulfate (Na-sulfate) subtype salt lakes, which possess distinctly different chemical compositions, remain unclear. This has become a key scientific issue hindering the widespread application of this technology. To elucidate the influence of different brine types on the dilution-crystallization behavior, this study utilized brines from the Dachaidam (Mg-sulfate subtype) and Jibuchaka (Na-sulfate subtype) salt lakes as research subjects. By employing Raman spectroscopy and crystallization kinetics, we systematically compared the evolution patterns of boron species and the efficiency of boron extraction via dilution in both systems. The results indicate that the chemical composition of the brine is the critical factor influencing efficient boron extraction. In the concentrated brine of the Mg-sulfate subtype, the unique ionic environment promotes a high degree of boron polymerization to form $B_6O_7(OH)_6^{2-}$, creating a highly supersaturated system that is favorable for dilution-crystallization. This achieves a boron recovery rate of over 90% with high product purity. Conversely, in the Na-sulfate subtype brine, sodium borate and magnesium borate coexist, and the concentration of the key $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ species is lower. Its dilution-crystallization behavior is characterized by competitive crystallization between these two salt types, leading to reduced boron separation efficiency. Therefore, the findings of this study provide crucial theoretical guidance and technical support for the efficient and green development of boron resources from various types of salt lakes using the "dilution-crystallization" method.

Key words: Sulfate-Type Salt Lake; Borate; Dilution method; Crystallization kinetics; Boron recovery