



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190300

## 15 °C 硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水体系 相平衡与相图

郑志伟<sup>1</sup>, 顾鹏<sup>1</sup>, 王士强<sup>1,2</sup>, 郭亚飞<sup>1,2</sup>, 邓天龙<sup>1,2</sup>

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

**摘要:** 采用等温溶解平衡法研究四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水 15 °C 时固液相平衡, 测定了体系溶解度和平衡液相的密度、折光率. 研究发现: 该体系 15 °C 稳定相图中包含一个共饱点 ( $L + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ), 其液相组成为  $w(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  1.31%、 $w(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  10.57%、 $w(\text{MgB}_4\text{O}_7)$  0.05%; 3 个固相结晶区为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , 体系无复盐或固溶体生成. 溶液中硼酸锂、硼酸钾对多水硼镁石有很强的盐析效应, 液相的密度和折光率随溶液中硼酸锂浓度的增加呈有规律的变化. 采用经验公式对密度和折光率进行关联, 计算值和实验值吻合较好.

**关键词:** 固液相平衡; 溶解度; 水盐体系; 多水硼镁石

中图分类号: TQ128.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2021)02-0015-05

## Phase Equilibrium and Phase Diagram of Lithium Borate-Potassium Borate-Magnesium Borate-Water System at 15 °C

ZHENG Zhiwei<sup>1</sup>, GU Peng<sup>1</sup>, WANG Shiqiang<sup>1,2</sup>, GUO Yafei<sup>1,2</sup>, DENG Tianlong<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The phase equilibrium of the quaternary system of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water has been studied at 15 °C with the method of isothermal solution saturation. Solubility, density and refractive index were analyzed. Phase diagram of this system contains one invariant point ( $L + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) whose liquid compositions are  $w(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  1.31%,  $w(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  10.57%,  $w(\text{MgB}_4\text{O}_7)$  0.05%; and three crystallization regions correspond to  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , respectively. Neither double salts nor solid solutions formed in this system, and both  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in the solution have a strong salting-out effect on inderite. The solution density and refractive index of the quaternary system changed regularly with the increase of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  concentration. The density and refractive index calculated with empirical equations can well match those in the experiment.

**Key words:** stable phase equilibrium; solubility; salt-water system; inderite

硼及其化合物是重要的无机盐产品, 在农业、玻璃、陶瓷、冶金和医药等行业中都有广泛的应用<sup>[1]</sup>, 硼资源的开发利用对于现代工业的发展具有越来越重要的作用. 随着国民经济的发展, 硼的需求量持续增长, 供求矛盾十分突出, 盐湖卤水资源中蕴含着丰富

的硼, 储量约占全国储量的 50%, 成为我国最重要的硼资源基地<sup>[2-3]</sup>. 盐湖无机盐资源作为我国的战略性资源, 对其进行有效开发利用离不开水盐体系相图的理论指导.

对于硼酸盐体系的研究主要集中于  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、

收稿日期: 2019-12-17; 修回日期: 2020-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1707602, U1507109); 天津市自然科学基金资助项目(17JCYBJC19500)

作者简介: 郑志伟(1995—), 男, 辽宁大连人, 硕士研究生; 通信作者: 王士强, 研究员, wangshiqiang@tust.edu.cn

$B_5O_6(OH)_4^-$ 、 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$  以及  $B(OH)_4^-$ ，并以  $B_4O_7^{2-}$  的相化学研究最为系统和深入。毕渭滨等<sup>[4]</sup>、Meng 等<sup>[5]</sup> 研究在  $MgSO_4$  或  $MgCl_2$  达到一定浓度时，三方硼镁石 ( $MgB_6O_{10} \cdot 7.5H_2O$ ) 可以在该体系中稳定存在。Guo 等<sup>[6]</sup> 研究三元体系  $MgCl_2$ - $MgB_2O_4$ - $H_2O$  稳定相平衡，测定了偏硼酸镁的溶解度，三水合偏硼酸镁 ( $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ ) 可以在该体系中稳定存在。靳治良等<sup>[7]</sup>、景婧等<sup>[8]</sup>、Fu 等<sup>[9]</sup>、桑世华等<sup>[10]</sup>、Tan 等<sup>[11]</sup> 分别开展了三元体系  $K^+$ ,  $Mg^{2+} // B_4O_7^{2-} - H_2O$  以及四元体系  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+} // borate - H_2O$  稳定相平衡研究，测定了章氏硼镁石 ( $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ) 在没有发生转化时的溶解度数据。

孙柏等<sup>[12]</sup> 发现在一定条件下，三方硼镁石 ( $MgB_6O_{10} \cdot 7.5H_2O$ ) 和章氏硼镁石 ( $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ) 会发生转化。本实验课题组开展了一系列镁硼酸盐体系相平衡与相图研究<sup>[13-16]</sup>，进一步探究镁硼酸盐在溶液中的稳定存在形式。实验证明，在相同温度下多水硼镁石的溶解度小于三方硼镁石和章氏硼镁石，多水硼镁石在溶液中可以稳定存在，且不发生转化，因此对转化后的多水硼镁石进行研究对含硼卤水资源的开发利用有着重要意义。柴达木盆地盐湖区夏季平均气温在  $15^\circ C$ ，因此本实验以多水硼酸镁为研究对象，开展四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水体系在  $15^\circ C$  时相平衡与相图研究，测定其溶解度数据及溶液的密度和折光率等物化性质，为探索镁硼酸盐存在形式及硼酸盐分离提取提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

$Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  等试剂均为分析纯试剂，购自国药集团化学试剂有限公司； $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ ，使用  $MgO$  和  $H_3BO_3$  在实验室进行合成<sup>[17]</sup>，并经化学组成分析和 X 射线粉晶衍射鉴定，纯度  $\geq 99.0\%$ ；实验用水均为去离子水，电导率  $< 1.0 \times 10^{-4}$  S/m，用于配制实验平衡溶液和分析所用的标准液。

HXG-500-8A 型恒温水浴磁力搅拌槽，北京惠城佳仪，控温精度  $\pm 0.01^\circ C$ ；DMA4500 型高精度密度计，奥地利安东帕公司，精度  $\pm 0.000 02 g/cm^3$ ；Abbemat 550 型高精度折光率仪，奥地利安东帕公司，精度  $\pm 0.000 2$ ；Aquapro 纯水机，重庆颐洋企业发展有限公司；MSALXD-3 型 X 射线粉晶衍射仪，北京普析通用仪器公司。

### 1.2 实验方法

采用等温溶解平衡法<sup>[18]</sup>，从三元体系饱和点梯度加入另一种盐。例如：从三元体系  $Li_2B_4O_7 - K_2B_4O_7 - H_2O$  的共饱点 A 梯度加入硼酸镁配制一系列复体于 200 mL 玻璃瓶中，将配好的溶液放置于恒温水浴磁力搅拌槽，水浴温度控制在  $(15 \pm 0.01)^\circ C$ ，以 100 ~ 200 r/min 转速进行搅拌；搅拌一定时间后静置澄清，定期取液相进行化学分析，以溶液中化学组成不变即达到溶解平衡。固液平衡后分析液相组成，测定溶液的密度、折光率，并采用 XRD 进行固相鉴定。

### 1.3 分析方法

硼的浓度采用改进的甘露醇质量法进行分析，相对误差  $\leq \pm 0.05\%$ ； $Mg^{2+}$  采用 EDTA 络合滴定法进行分析，相对误差  $\leq \pm 0.3\%$ ； $K^+$  采用四苯硼化钠质量法进行分析，相对误差  $\leq \pm 0.05\%$ ； $Na^+$  采用 ICP-OES 法进行分析，相对误差  $\leq \pm 0.5\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定相平衡溶解度及相图

四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水在  $15^\circ C$  时液相组成和溶液密度、折光率等测定结果见表 1，并根据组分的干基指数绘制了该体系  $15^\circ C$  等温相图 (图 1) 和水含量图 (图 2)。干基指数  $J_b$  是体系中各组分占干盐总质量的百分数。

由表 1 和图 1 可知：该四元体系  $15^\circ C$  相图有一个共饱点  $E(L + Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O + K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O + Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O)$ ，其液相组成为  $w(Li_2B_4O_7) = 1.31\%$ ， $w(K_2B_4O_7) = 10.57\%$ ， $w(MgB_4O_7) = 0.05\%$ 。体系有 3 条溶解度曲线： $AE$  曲线为  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  和  $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$  共饱和溶解度曲线， $BE$  曲线为  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  和  $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$  共饱和溶解度曲线， $CE$  曲线为  $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$  和  $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$  共饱和溶解度曲线。体系有 3 个固相结晶区，分别为  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ 、 $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ ，结晶区面积大小为  $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O > Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O > K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ，体系中  $Li_2B_4O_7$  和  $K_2B_4O_7$  对多水硼镁石有很强的盐析效应。体系中存在的硼氧络阴离子  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 、 $[B_3O_3(OH)_5]^-$ 、 $[B_5O_6(OH)_4]^-$  以及  $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ ，其结构形式复杂，不易与阳离子和其他阴离子形成任何形式的复盐和固溶体，因而该四元体系中存在平衡固相只有简单硼酸盐的结晶形式。

表 1 15 °C 四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水溶解度及平衡液相密度、折光率测定值

Tab. 1 Solubility, density and refractive index of the quaternary system of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water at 15 °C

序号	平衡液相组成 w/%				干基指数 $J_b$ /%			密度 $\rho$ / (g·cm <sup>-3</sup> )	折光率	平衡固相
	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O			
1, A	1.40	9.61	0.00	88.99	12.72	87.28	808.5	1.094 51	1.351 4	LB + KB
2	1.19	9.49	0.00	89.32	11.11	88.86	836.0	1.097 57	1.351 4	LB + KB
3	1.21	8.28	0.01	90.50	12.70	87.17	952.7	1.084 45	1.349 7	LB + KB
4	1.16	8.72	0.02	90.10	11.72	88.09	909.7	1.089 10	1.350 4	LB + KB
5	1.20	8.45	0.02	90.33	12.41	87.35	933.6	1.086 26	1.350 1	LB + KB
6, B	0.00	10.66	0.03	89.31	0.00	99.75	835.9	1.095 20	1.350 4	KB + MB
7	0.39	9.49	0.03	90.09	3.94	95.75	909.2	1.096 46	1.351 0	KB + MB
8	0.80	9.85	0.04	89.31	7.47	92.15	835.7	1.097 77	1.351 8	KB + MB
9, C	2.88	0.00	0.02	97.10	99.44	0.00	3370.3	1.031 30	1.341 0	LB + MB
10	3.38	0.64	0.02	95.96	83.56	15.90	2373.9	1.036 83	1.342 9	LB + MB
11	3.57	1.98	0.02	94.43	64.00	35.56	1691.6	1.048 38	1.344 1	LB + MB
12	3.61	4.20	0.03	92.16	46.01	53.59	1175.0	1.054 27	1.346 5	LB + MB
13	2.39	5.50	0.03	92.08	30.14	69.50	1162.7	1.060 50	1.345 9	LB + MB
14	1.79	6.57	0.03	91.61	21.32	78.29	1090.9	1.070 60	1.347 6	LB + MB
15	1.65	7.00	0.03	91.32	19.04	80.58	1050.8	1.074 04	1.348 2	LB + MB
16, E	1.31	10.57	0.05	88.07	10.96	88.62	738.6	1.102 10	1.352 8	LB + KB + MB

注: LB 表示 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O; KB 表示 K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O; MB 表示 Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O.

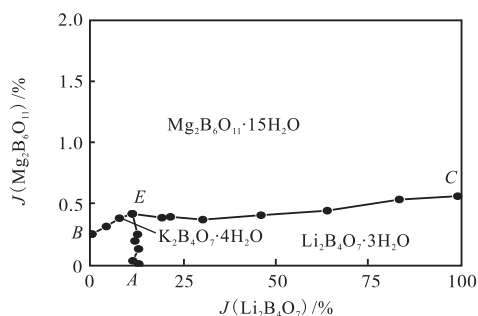


图 1 15 °C 硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水体系稳定相图

Fig. 1 Phase diagram of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water system at 15 °C

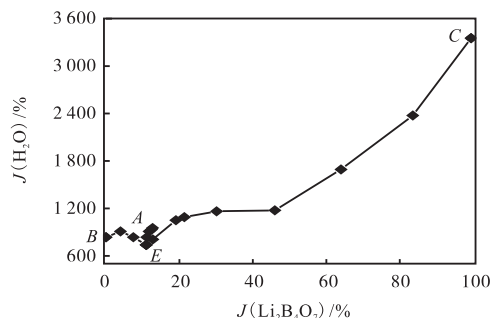


图 2 硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水体系 15 °C 水含量图

Fig. 2 Water-diagram of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water system at 15 °C

由表 1 和图 2 可见, 该四元体系中水含量呈现规律性变化, 在 C 点水含量最大, 在 CE 溶解度曲线上, 水的含量急剧减小, 在共饱和点 E 处达到最小值。在 AE 和 BE 溶解度曲线上, 水的含量变化较小。结

合等温相图和水含量图可以完整地描述体系中某一点的相态。

对该体系析出的平衡固相进行 X 射线粉晶衍射鉴定(如图 3 所示), 其特征峰与 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O、Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O 吻合较好, 表明体系存在的稳定平衡固相为 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O, 多水硼镁石并未发生转化。

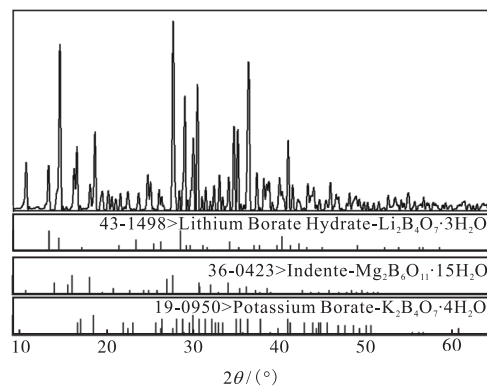


图 3 共饱和点 E 处的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 3 X ray diffraction pattern of the invariant point E

将本文研究的该四元体系 15 °C 相图与文献报道的 0 °C、75 °C 相图<sup>[10-11]</sup>进行对比, 不同温度时共饱和点处液相组成和平衡固相见表 2, 相图比较如图 4 所示。由表 2 和图 4 可知: 在体系共饱和点处平衡液相的组成含量随着温度的升高而增大, 该四元体系在不同温度下硼酸锂和硼酸钾结晶形式相同, 均为 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O, 而硼酸镁的结晶形式则不同, 在

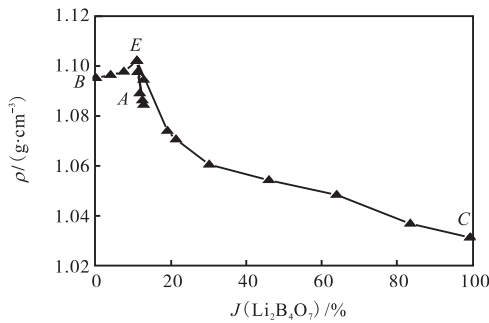
0 °C 和 75 °C 体系中为章氏硼镁石 ( $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ), 15 °C 体系中为多水硼镁石 ( $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ ). 多水硼镁石的溶解度小于章氏硼镁石, 其结晶区大于章氏硼镁石, 因而可利用不同类型镁硼酸盐溶解度差别来分离硼酸镁.

表 2 四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水不同温度共饱点处液相组成

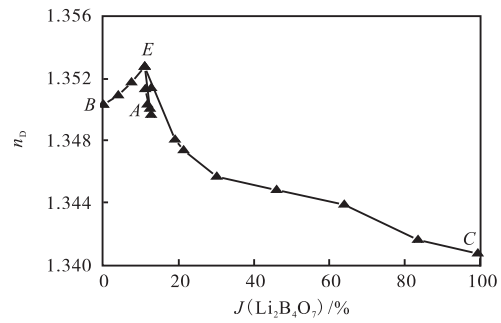
Tab. 2 Solubilities of the quaternary system of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water in the invariant point at different temperatures

温度/ °C	液相组成/%			平衡固相	数据来源
	$Li_2B_4O_7$	$K_2B_4O_7$	$MgB_4O_7$		
0	1.49	10.28	0.14	LB + KB + MB1	文献[10]
15	1.31	10.57	0.05	LB + KB + MB2	本文
75	6.44	40.19	7.31	LB + KB + MB1	文献[11]

注: LB 表示  $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ ; KB 表示  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ; MB1 表示  $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ; MB2 表示  $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ .



(a) 密度



(b) 折光率

图 5 四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水 15 °C 溶液密度、折光率与液相组成图

Fig. 5 Diagram of the density and refractive index of the quaternary system of lithium borate-potassium borate-magnesium borate at 15 °C vs. composition

由图 5 可知: 体系溶液的密度在溶解度曲线 AE、BE 上, 随  $Li_2B_4O_7$  干基指数增加呈逐步增大趋势, 在共饱点 E 达到最大值  $1.10210 \text{ g/cm}^3$ ; 在溶解度曲线 EC 上, 随  $Li_2B_4O_7$  干基指数增加呈极剧减小趋势, 由  $1.10210 \sim 1.03130 \text{ g/cm}^3$ . 体系溶液的折光率变化趋势与密度变化趋势相似, 在共饱点 E 达到最大值 1.3528.

### 2.3 平衡液相密度与折光率理论计算

根据经验公式对该体系在 15 °C 时的平衡溶液的密度和折光率进行理论计算<sup>[19-20]</sup>. 由测得的密度、折光率计算方程的特征参数, 并用相应参数可计算出密度、折光率的理论值.

$$\ln(\rho_i / \rho_0) = \sum A_i w_i \quad (1)$$

$$\ln \frac{n_{Di}}{n_{D0}} = \sum B_i w_i \quad (2)$$

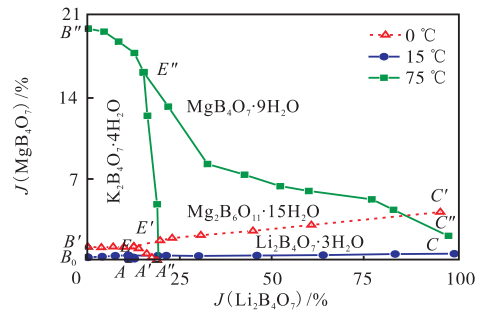


图 4 四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水在 0 °C、75 °C 与 15 °C 对比相图

Fig. 4 Comparison of the phase diagram of the quaternary system of lithium borate-potassium borate-magnesium borate-water at 0 °C, 75 °C and 15 °C

### 2.2 物化性质-组成关系

由表 1 中测定的平衡溶液的密度和折光率数据, 绘制出该体系的密度-组成图和折光率-组成图, 结果如图 5 所示.

式中:  $\rho_0$  为纯水密度, 15 °C 时  $\rho_0 = 0.99909 \text{ g/cm}^3$ ;  $n_{D0}$  为纯水折光率, 15 °C 时  $n_{D0} = 1.33339$ <sup>[21]</sup>;  $\rho_i$  为各点液相密度;  $n_{Di}$  为各点液相折光率;  $w_i$  为第  $i$  种盐的质量分数;  $A_i$  为该体系溶液密度系数;  $B_i$  为该体系溶液折光率系数.

计算得到的该体系  $Li_2B_4O_7$ 、 $K_2B_4O_7$  和  $Mg_2B_6O_{11}$  的密度系数  $A_i$  分别为 0.01068、0.00779、0.00961, 折光率系数  $B_i$  分别为 0.00228、0.00101、0.00233, 由此计算得到密度和折光率理论值. 密度最大相对偏差为 0.30%, 折光率最大相对偏差为 0.09%, 计算值与实验值吻合较好.

### 3 结论

采用等温溶解平衡法研究四元体系硼酸锂-硼酸钾-硼酸镁-水在 15 °C 时相平衡与相图, 测定了体系

溶解度和平衡液相的密度、折光率. 研究表明:

(1) 该四元体系 15 °C 稳定相图中包含一个共饱点、3 条溶解度曲线和 3 个固相结晶区. 其结晶区分别为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , 多水硼镁石 ( $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) 是一种稳定的镁硼酸盐, 体系无固溶体和复盐生产.

(2) 通过比较该四元体系不同温度下相图可以发现: 体系中硼酸锂和硼酸钾的固相结晶形式相同, 而硼酸镁的结晶形式不同, 多水硼镁石的结晶区大于章氏硼镁石.

(3) 平衡液相的密度、折光率随液相组成变化而呈现规律性的变化, 且密度和折光率在共饱点处达到最大值. 运用经验公式计算平衡液相的密度和折光率, 与实验测得的数据进行对比, 二者吻合较好.

#### 参考文献:

- [1] 郑学家. 硼及硼酸盐产品开发和前景[J]. 无机盐工业, 2005, 37(4): 1-3.
- [2] 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.
- [3] 郑绵平, 侯献华. 青海盐湖资源综合利用与可持续发展战略[J]. 科技导报, 2017, 35(12): 11-13.
- [4] 毕渭滨, 孙柏, 宋彭生, 等. 三元体系  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_6\text{O}_{10}^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25 °C 相关性和溶液性质的研究[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3/4): 42-46.
- [5] Meng L Z, Li D. Solid-liquid stable phase equilibrium of the ternary systems  $\text{MgCl}_2 + \text{MgB}_6\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4 + \text{MgB}_6\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  at 308.15 K[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(1): 251-258.
- [6] Guo Y F, Sun S R, Gao D L, et al. Phase equilibrium and phase diagram of the ternary system ( $\text{MgCl}_2 + \text{MgB}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) at 288 and 298 K[J]. Acta Geologica Sinica: English Edition, 2014, 88(S1): 326-327.
- [7] 靳治良, 孙柏, 李刚, 等. 三元体系  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25 °C 相关系研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(2): 19-22.
- [8] 景婧, 曾英, 于旭东, 等. 三元体系  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  348 K 稳定相平衡研究[J]. 矿物岩石, 2013, 33(1): 116-120.
- [9] Fu C, Sang S H, Zhou M F, et al. Phase equilibria in the ternary systems  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  at 273 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2016, 61: 1071-1077.
- [10] 桑世华, 张婷婷, 傅超, 等. 四元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  273 K 相平衡研究[J]. 化工学报, 2017, 68(9): 3343-3349.
- [11] Tan Q, Zeng Y, Mu P T, et al. Stable phase equilibrium of aqueous quaternary system  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{borate}-\text{H}_2\text{O}$  at 348 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2014, 59: 4173-4178.
- [12] 孙柏, 宋彭生. 某些镁硼酸盐溶解及相转化的研究[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 16-22.
- [13] Wang H, Li L, Wang M X, et al. Solid-liquid phase equilibrium of the aqueous ternary system ( $\text{MgSO}_4 + \text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ ) at (288.15, 298.15, 308.15) K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017, 62(10): 3334-3340.
- [14] 杜雪敏, 王士强, 景妍, 等.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}-\text{H}_2\text{O}$  体系 298.15 K 时固液相平衡研究[J]. 天津科技大学学报, 2017, 32(4): 36-40.
- [15] Wang S Q, Du X M, Jing Y, et al. Solid-liquid phase equilibrium in the ternary systems ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ) and ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ) at 298.15 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017, 62: 253-258.
- [16] 景妍, 王士强, 韩徐年, 等. 三元体系  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}-\text{H}_2\text{O}$  在 308.15 K 时固液相平衡研究[J]. 化学工程, 2016, 44(3): 36-40.
- [17] 李飞, 张思思, 郭亚飞, 等. 多水硼镁石快速合成方法[J]. 中国科技论文, 2014, 9(9): 1080-1082.
- [18] 邓天龙, 周桓, 陈侠. 水盐体系相图及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [19] 林联君, 房春晖, 房艳, 等. 一个预测溶液密度的新模型[J]. 盐湖研究, 2006, 14(2): 56-61.
- [20] 房春晖. 一个预测盐湖卤水密度的新的理论模型: 盐湖化学基础理论研究之一[J]. 盐湖研究, 1990(2): 15-20.
- [21] Speight J M. Lange's Handbook of Chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 2005.

责任编辑: 周建军