

# 交互四元体系 $\text{Li}^+$ , $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 288 K 时相平衡研究

桑世华, 李明, 李恒, 孙明亮

成都理工大学材料与化学化工学院, 四川, 成都, 610059

**内容提要:**采用等温溶解平衡法研究了 288K 时  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  四元体系的固液相平衡关系, 测定了该四元体系在 288K 时平衡液相的溶解度和密度。依据实验测定的平衡溶解度数据及对应的平衡固相, 绘制了该四元体系的平衡相图及密度组成图。研究表明: 交互四元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  288K 时平衡相图中有 2 个共饱点, 5 条单变量曲线, 4 个结晶区对应的平衡固相分别为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

**关键词:** 相平衡; 硫酸盐; 硼酸盐; 溶解度

我国青藏高原硫酸盐型盐湖卤水含有丰富的锂硼钾资源(郑绵平等, 1989; 郑喜玉等, 2002), 其卤水组成可简化为  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  七元多组分体系。在过去的研究工作中, 针对青藏高原富含锂硼资源的硫酸盐型盐湖卤水, 宋彭生等研究者开展了五元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$  25°C (孙柏等, 1994); 四元子体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C (宋彭生等, 1991), 四元体系  $\text{MgB}_4\text{O}_7 - \text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  25°C (杜宪惠等, 2000); 五元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 相平衡研究(李冰等, 1997), 以及部分三元子体系 298K 条件下的相平衡研究, 例如  $\text{MgB}_4\text{O}_7 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (宋彭生等, 1987), 由于青藏高原夏季平均气温在 15°C 左右, 因此, 系统开展该七元体系在 288 K 时的有关三元、四元、以及五元子体系的相平衡的研究对于开发盐湖夏季卤水中的锂硼钾等资源具有一定应用价值和指导意义。

我们此前已就青藏高原硫酸盐型盐湖开展了在 288K 条件下的相平衡与相图的研究, 如三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  在 288K 时相平衡研究 (Sang Shihua et al., 2010a), 四元子体系  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

288K 时的相平衡研究(桑世华等, 2009), 四元子体系  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  288K 时的相平衡研究 (Sang Shihua et al., 2010b), 五元子体系  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  288K 时的相平衡研究 (Sang Shihua et al., 2010c) 等等。本文介绍我们对  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  交互四元体系在 288K 时的固液相平衡关系的研究。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

去离子水, 实验过程中配制料液和分析用的标液均用此水; 配制料液前煮沸除去  $\text{CO}_2$ 。所用试剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  均为市售分析纯试剂,  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在市场上未见销售, 我们根据文献(景燕, 2000)报道的方法在实验室进行合成, 用于本研究中。

### 1.2 实验方法

在硬质塑料瓶中进行等温溶解平衡实验, 从三元体系共饱点开始逐渐加入第 3 种盐, 例如从  $\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的共饱点开始加入  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 放置于超级恒温水浴振荡器中, 不断振荡以达到平衡。定期取上层清液进行化学分析, 以其化学组成不变作为达到平衡的标志。平衡时间 12—15 天左右, 共

注: 本文为教育部新世纪优秀人才资助计划(编号 NCET-07-0125), 国家自然科学基金项目(编号 40973047)和四川省杰出青年学科带头人培养基金资助计划(编号 08ZQ026-017)资助的成果。

收稿日期: 2010-08-28; 改回日期: 2010-09-27; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 桑世华, 女, 1971 年生。教授。主要从事相平衡与相图及其应用研究。通讯地址: 610059, 四川成都二仙桥东三路 1 号; Email: sangsh@cdu.edu.cn, sangshihua@sina.com.cn。

饱点处 18 天左右,平衡后取液相和湿渣进行化学分析,平衡固相以湿渣法确定,并辅以 X-Ray 粉晶衍射鉴定。平衡液相密度用密度瓶法测定。

### 1.3 分析方法

$\text{Mg}^{2+}$ :EDTA 络合滴定法; $\text{SO}_4^{2-}$ : $\text{BaSO}_4$  重量法测定; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ :甘露醇存在下,碱量法滴定; $\text{Li}^+$ :原子吸收分光光度法。

## 2 相平衡实验结果

288K 时交互四元体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  溶解度及平衡液相密度的测定结果列于表 1 中。由平衡溶解度数据换算成耶涅克干盐指数,绘制了体系 288K 时的耶涅克投影图,如图 1 所示。并以  $J(\text{Mg}^{2+})$  为横坐标,  $J(\text{H}_2\text{O})$  为纵坐标绘制了 288K 时该四元体系的水含量图(如图 2)。

由表 1、图 1 和图 2 可见,288K 时四元体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  属于简单共饱型,体系中无复盐也无固溶体生成,等温溶解度图有四个固相结晶区分别为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (E2F2E4 区),  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (E4F2F1E3 区),  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (E1F1F2E2 区) 和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (E1F1E3 区);五条单变量曲线 E1-F1、E2-F2、E3-F1、E4-F2 和 F1-F2;两个共饱点 F1 和 F2。

各单变线对应的平衡固相为:

E1-F1 线的平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;

E2-F2 线对应平衡固相是  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;

E3-F1 线对应平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

表 1 288K 时  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  四元体系的相平衡数据

Table 1 Phase equilibrium data of the quaternary system  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288K

序号 No.	液相组成 (%) Composition of solution				干盐组成 mol/100mol(2Li <sup>+</sup> + Mg <sup>2+</sup> ) Janecke index			固相 Phase Solid	密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
	w(Li <sup>+</sup> )	w(Mg <sup>2+</sup> )	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	w(B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	J(Mg <sup>2+</sup> )	J(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	J(H <sub>2</sub> O)		
1(E1)	0.00	4.89	18.96	0.65	100.00	97.92	2078.53	MS+MB	1.2714
2	0.04	4.79	18.80	0.68	98.60	97.81	2099.84	MS+MB	1.2724
3	0.06	4.73	18.70	0.71	97.70	97.70	2111.70	MS+MB	1.2740
4	0.40	4.40	19.63	0.88	86.19	97.30	1974.09	MS+MB	1.2873
5	0.94	3.87	21.23	0.95	70.19	97.31	1784.28	MS+MB	1.2985
6	1.11	3.42	20.58	1.03	63.68	97.00	1856.20	MS+MB	1.3154
7(F1)	1.19	3.28	20.52	1.12	61.14	96.73	1857.31	MS+MB+LS	1.3259
8(E2)	0.21	0.017	0.00	2.51	4.47	0.00	33368.23	LB+MB	1.0207
9	0.52	0.14	2.51	2.67	13.47	60.28	12061.13	LB+MB	1.0246
10	0.67	0.20	4.00	2.27	14.72	73.99	9161.29	LB+MB	1.0579
11	1.40	0.30	9.79	1.77	10.85	89.92	4248.41	LB+MB	1.1383
12	2.32	0.32	16.35	1.53	7.31	94.52	2450.61	LB+MB	1.2164
13	2.71	0.33	19.27	1.26	6.59	96.12	2033.48	LB+MB	1.2365
14(F2)	3.04	0.35	21.68	1.18	6.22	96.74	1755.18	LB+MB+LS	1.2409
15(E3)	1.23	3.07	20.62	0.00	58.86	100.00	1941.67	LS+MS	1.3139
16	1.24	3.10	20.74	0.18	58.84	99.47	1911.22	LS+MS	1.3154
17	1.23	3.14	20.72	0.31	59.31	99.08	1902.30	LS+MS	1.3168
18	1.26	3.17	20.94	0.49	58.89	98.57	1861.09	LS+MS	1.3208
19	1.22	3.20	20.73	0.63	59.86	98.15	1873.82	LS+MS	1.3221
20	1.21	3.21	20.47	1.01	60.23	97.04	1872.91	LS+MS	1.3231
21	1.20	3.25	20.47	1.10	60.76	96.78	1865.11	LS+MS	1.3232
22(E4)	3.12	0.00	20.96	1.03	0.00	97.05	1849.03	LS+LB	1.2326
23	2.36	1.35	20.99	1.05	24.61	97.00	1829.58	LS+MB	1.2514
24	1.77	2.40	21.09	1.07	43.58	96.96	1805.46	LS+MB	1.2676
25	1.42	2.91	20.67	1.02	53.93	97.04	1852.08	LS+MB	1.3072
26	1.26	3.13	20.44	1.08	58.62	96.83	1871.58	LS+MB	1.3243
27	1.24	3.16	20.40	1.07	59.32	96.86	1876.79	LS+MB	1.3226
28	1.21	3.21	20.40	1.10	60.20	96.77	1873.77	LS+MB	1.3239

注:LB为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;LS为  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;MB为  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;MS为  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , w 为各离子液相质量百分数。

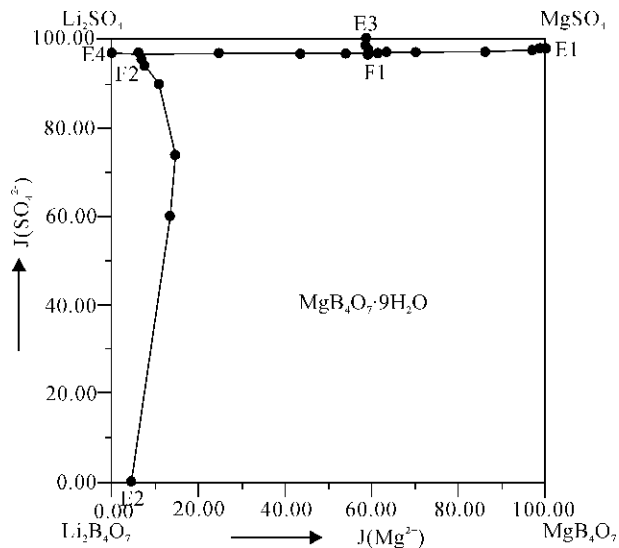


图1 288K时  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系平衡相图

Fig. 1 Phase diagram of the quaternary system

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288K

(E4F2F1E3 为  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  结晶区; E1F1E3 为  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶区; E2F2E4 为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  结晶区)

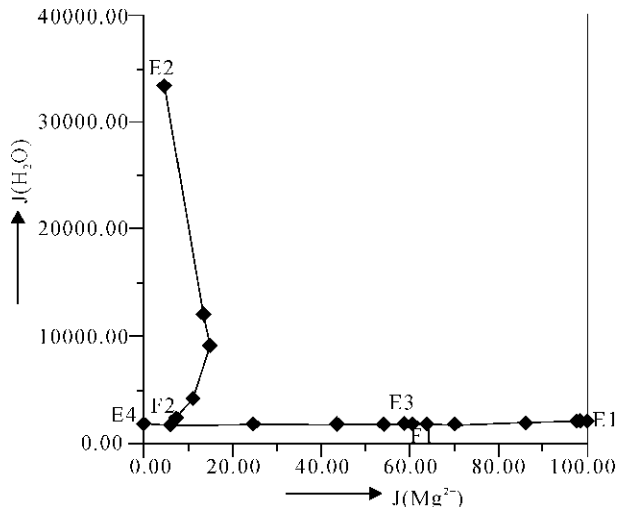


图2 288K时四元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  水图

Fig. 2 Water content diagram of the quaternary system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288 K

E4—F2 线对应平衡固相是  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

F1—F2 线对应平衡固相是  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

两个共饱和点 F1、F2, 其中共饱和点 F1 的液相组成为  $w(\text{Li}^+) = 1.19\%$ ,  $w(\text{Mg}^{2+}) = 3.28\%$ ,  $w$

( $\text{SO}_4^{2-}$ ) = 20.52%,  $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = 1.12\%$ , 平衡固相为:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 共饱和点 F2 的液相组成为  $w(\text{Li}^+) = 3.04\%$ ,  $w(\text{Mg}^{2+}) = 0.35\%$ ,  $w(\text{SO}_4^{2-}) = 21.68\%$ ,  $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = 1.18\%$ , 平衡固相为:  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

在 288K 该四元体系中, 硫酸盐  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶区都很少, 它们所对应的平衡溶解度较大。  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的结晶区面积最大, 所对应平衡溶解度在四元体系中最小,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的结晶区次之, 对应了较小的溶解度。

由水含量图 2 及表 1 中的数据可见, 在 E1→F1, E3→F1, E4→F2, F1→F2 溶解度曲线上, 水的含量变化较小, 在共饱和点 F1 和 F2 处具有最小值, 共饱和点 F1 处的液相组成中硫酸根离子含量高达 20.52%, 共饱和点 F2 处的液相组成中硫酸根离子含量高达 21.68%, 从水含量图也可判断出硫酸盐在该体系中具有最大溶解度。在 E2→F2 溶解度曲线上, 水的含量从 E2 点开始逐渐降低, E2 点处的水含量具有最大值, 表明该点的溶液浓度最小。对应的固相为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 由此可见, 硼酸盐在该四元体系中溶解度较小。

该四元体系 288K 稳定相图同 298K (宋彭生等, 1991) 时的相图比较可见, 四元体系在 288K 和 298K 时的相图中均有 2 个共饱和点, 五条溶解度曲线和四个固相结晶区; 在 288 K 和 298 K 两个温度下的固相均为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 比较相图中的溶解度数据可以看出, 288 K 时  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶解度较 298 K 时减小,  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  溶解度变化不大; 比较相图还可发现 288K 下  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  对于  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的盐析作用比 298K 时弱。

根据相平衡时的液相组成对应的密度变化, 以耶涅克干盐指数  $J(\text{Mg}^{2+})$  为横坐标, 密度为纵坐标绘制了密度—组成图, 如图 3 所示。由图 3 和表 1 可知, 四元体系  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  288K 相平衡液相密度的大小由硫酸根离子的浓度决定, 在 E1—F1, E3—F1 和 F1—F2, E4—F2 单变量曲线上硫酸根浓度高, 因此对应的溶液密度大, 在 E2—F2 单变量曲线上硫酸根离子浓度越低, 对应的溶液密度较小。

### 3 结论

通过等温溶解平衡法获得了四元体系  $\text{Li}^+$ ,

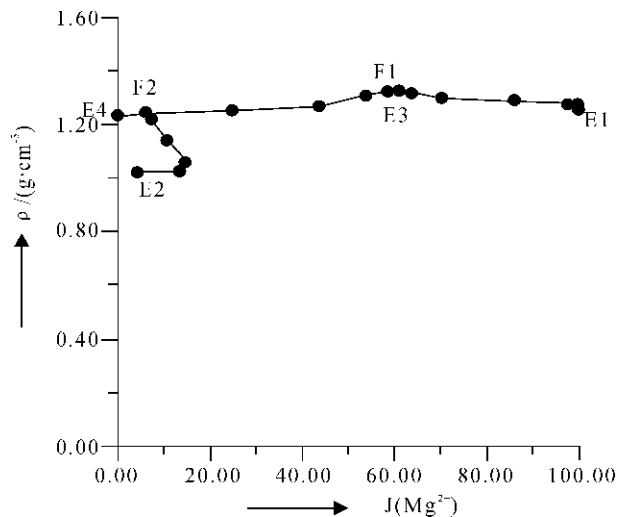


图 3 288K 时四元体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  的密度—组成图

Fig. 3 The density—composition diagram of the quaternary system  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288 K

$\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  在 288K 时固液相平衡关系,测定了平衡液相的溶解度数据和相应的平衡液相的密度,绘制了该四元体系 288K 平衡相图、水含量图和密度—组成图。研究发现,该体系相图中有 2 个共饱点,5 条单变量曲线,平衡固相为:  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  具有最大结晶区,对应了最小的溶解度,而硫酸盐在该四元体系中有较大的溶解度和最小的结晶区。

## 参 考 文 献

- 杜宪惠, 宋彭生, 张敬堂. 2000. 四元体系  $\text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  在 25°C 时相平衡研究. 武汉化工学院学报, 22: 13~16.
- 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 1987. 三元体系  $\text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  25°C 相平衡研究. 科学通报, 32, 1492~1495.
- 李冰, 孙柏, 房春晖, 杜宪惠, 宋彭生. 1997. 五元体系  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 相平衡的研究. 化学学报, 55, 545~552.
- 景燕. 2000. 合成  $\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  新方法. 海湖盐与化工, 29, 24~25.
- 孙柏, 宋彭生, 杜宪惠. 1994. 盐湖卤水体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$  的研究. 盐湖研究, 2(4): 26~29.
- 宋彭生, 付宏安. 1991. 四元交互体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 溶解度和溶液物化性质的研究. 无机化学学报, 7(3): 344~348.
- 桑世华, 彭江, 魏丽娜. 2009. 四元体系  $\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  288 K 固液相平衡. 物理化学学报, 25(2), 331~335.
- 郑绵平, 向军. 1989. 青藏高原盐湖, 北京: 科学技术出版社.
- 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 李秉孝. 2002. 中国盐湖志, 北京: 科学出版社.
- 中国科学院青海盐湖所编. 1988. 卤水和盐分析方法. 第二版, 北京: 科学出版社.
- Sang S H, Zhang X. 2010a. Solubility Investigations in the systems  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  at 288 K. J. Chem. & Engin. Data, 55(2): 808~812.
- Sang S H, Peng J. 2010b. Solid—liquid Equilibria in the Quaternary System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  at 288K. Chinese J. of Chemistry, 28, 755~758.
- Sang S H, Peng J. 2010c. (Solid + Liquid) Equilibria in the Quinary System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288 K. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD), 34: 64~67.

## A Study on Phase Equilibria of the Quaternary System $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 288K

SANG Shihua, LI Ming, LI Heng, SUN Mingliang

College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059

### Abstract

Phase equilibria of the reciprocal quaternary system  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  at 288K were studied by isothermal solution equilibrium method. Solubilities and densities of the reciprocal quaternary system were determined experimentally. According to the experimental data, the equilibrium phase diagram and water content diagram of the quaternary system were plotted, respectively. The experimental results show that the quaternary system at 288 K has two invariant points F1 and F2, five univariant curves E1F1, E2F2, E3F1, E4F2, and F1F2, and four fields of crystallization corresponding to  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** Phase equilibrium; Sulfate; Borate; Solubility