西部含锂、钾、镁、硼盐卤资源水盐体系相化学研究

张逢星,李君,魏小兰,杨琴,郭志箴,陈运生

(西北大学化学系,陕西 西安 710069)

摘要: 从资源特点出发,分别回顾了含锂、钾、镁氯化物多元水盐体系,镁水泥体系,盐卤锂、钾卤化物水盐体系的相化学研究,概括了主要研究成果并指出实际应用上的关键问题,以及研究的主要内容。

关键词: 盐卤资源; 水盐体系; 相化学; 锂; 钾; 硼

中图分类号: TQ026.5 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)03-0020-06

我国西部有着丰富的盐湖和地下卤水资源。利用这些盐卤资源开发无机盐化工一直是西部地区的一个重要经济热点,尤其是锂、钾、镁、硼资源在国内甚至在国际上都占有独一无二的地位。多元水盐体系化学是无机盐化学工艺的基础,开展有关西部锂、钾、镁、硼资源水盐体系的相平衡研究,不仅是基础化学研究中一项基本的工作,而且对于西部此类盐卤资源综合开发利用有直接的指导意义。从20世纪80年代开始,我们针对青藏高原盐湖资源的开发,进行一系列的多元水盐体系相化学研究,构制了数十个相关盐类体系的相图。

1 含锂、钾、镁氯化物多元水盐体系相化学

青海察尔汗盐湖富含锂资源,其组成可以看作是五元体系 $LiCl-NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$,该五元体系以及其边界体系 $LiCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 的相关系未见文献报道。我们研究了五元体系 $LiCl-NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$、四元体系 $LiCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 和三元体系 $LiCl-MgCl_2-H_2O$ 在25℃时的相关系及其饱和溶液的物理化学性质。

三元体系 $LiCl-MgCl_2-H_2O$[1] 在25℃时形成一种不相称溶解的复盐 $LiCl\cdot MgCl_2\cdot 7H_2O$,相对应单盐 $LiCl\cdot H_2O$、$MgCl_2\cdot 6H_2O$ 以及复盐 $LiCl\cdot MgCl_2\cdot 7H_2O$ 有3条溶解曲线,两两交汇于2个三元无变量点。饱和溶液的折光率、密度和粘度等组成性质曲线与溶解度曲线一一对应。四元体系 $LiCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 在25℃时的相关系[2] 中存在对应的3组份单盐和2种复盐 $LiCl\cdot MgCl_2\cdot 7H_2O$ 和 $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$ 的5个单饱和结晶区,彼此之间由7条双饱和线相隔,它们三三交汇于四元交汇无变量点。我们构制了体系的溶解度面、总氯量面以及饱和溶液的折光率、密度和粘度等性质面。这些性质面任取2个组合成等性质值网络面,就可以追溯体系析盐过程中母液的盐分组成。在单盐饱和区蒸发析盐过程中,只要测定某一项性质值就可以定量地追溯结晶过程。这对于盐业生产是有直接意义的。

青海察尔汗盐湖富含钾盐成分,是生产氯化钾的主要矿产资源。但该盐湖的锂总储量较

收稿日期: 2002-04-01

基金项目: 自然科学基金、陕西省教委专项科研基金资助项目。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

大, 探讨光卤石生产中锂资源的走向及其对生产的影响, 是构制包括氯化锂在内的五元体系 $LiCl-NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 相图的主要目的。该五元体系[3] 在 25 ℃时的相图(图 1) 十分复杂, 存在有 4 种单盐以及两种复盐的 6 个单盐饱和结晶区, 以氯化钠饱和区为投影点, 可得到 5 个与氯化钠共结晶的双盐饱和区, 它们彼此之间由 10 条三盐饱和线相隔, 这些线三三交汇于 3 个四盐饱和点。这样得到的以氯化钠为投影点, 在盐分面 $LiCl-KCl-MgCl_2$ 上的溶解度投影图与四元体系 $LiCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 的溶解度投影图结构很相似, 氯化钠的存在几乎没影响两个体系中相应盐的相关系。五元体系的人工合成卤水的蒸发结晶试验表明, 其结晶路线与平衡相图分析路径基本一致, 几乎不存在介稳现象。分析五元体系相关系得出了一个重要结论: 由于天然盐湖和地下卤水中氯化锂的含量一般都很低, 在蒸发时会大量析出氯化钠等盐类, 锂盐则在溶液中不断富集, 最后可通过化学方法或其它分离方法来获得锂盐。但要通过进一步浓缩直接析出氯化锂是不可能的。我们认为这一结论对于此类盐湖开发利用有十分重要的指导意义。

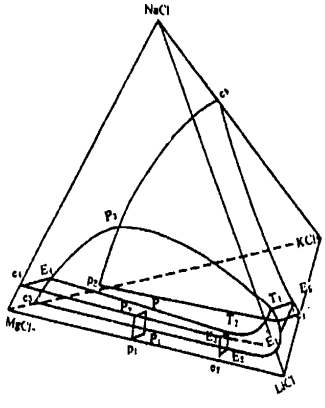

图 1　五元体系相关系

Fig. 1 Pentabasic correlation system

基于体系 $NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 的相关系对于察尔汗盐湖提钾生产工艺设计有至关重要的价值, 为了探讨氯化锂存在对该体系相关系的影响, 我们构制了等氯化锂含量下五元系 $NaCl-LiCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ 的相关系[4]。该体系以 LiCl 为投影点, 溶解度在 $NaCl-KCl-MgCl_2$ 面上的盐份投影图(图 2) 显示出, 氯化锂对氯化钠有很大的盐析作用, 相图上氯化钠的结晶区明显增大, 使得氯化钾的结晶区显著缩小, 而光卤石的结晶区变得狭长, 总体上看其结晶区面积有净增大。换言之, 氯化锂的存在对光卤石的溶解度也有盐析作用, 但光卤石的不相称溶解复盐并没有改变。该体系溶解度图的得到, 对于盐湖提钾工艺有实际指导价值。

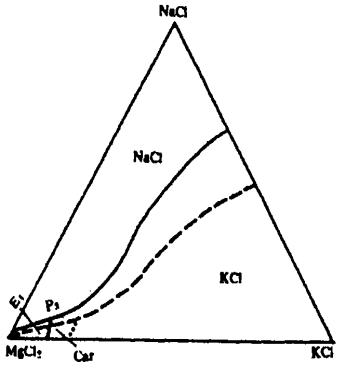

图 2　等氯化锂含量下五元体系的相关系

Fig. 2 Pentabasic correlation system with a constant lithium content

2　镁水泥体系相化学

镁水泥(Magnesia cement) 是以三元体系 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 相关系为基础形成的一种建筑胶粘材料, 1867 年由 Sorel 发现, 故又称作 Sorel 水泥[5]。这种水泥早期具有较大的强度, 但其随时间衰减很快, 抗水性也差, 实际应用非常困难。在国家"七五"期间, 为了解决青海察尔汗盐湖提钾及综合利用中的重大技术问题, 国家将"察尔汗盐湖提钾及综合利用"列为"国家七五重点科技攻关项目", 其中子项目(37—04)"镁水泥基础化学研究与开发"是为了解决提钾过程副产的氯化镁出路而设的。我们承担该攻关项目中"镁水泥体系 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 相关系研究"。该三元体系早在 1976 年以前, 就确定存在一种三元化合物 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$(记作 3. 1. 8 相), 1976 年发现除此外还存在另一种化合物 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$(记作 5. 1. 8 相)。我们通过体系的平衡态相图构制,

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

进一步确定[6], 平衡态体系中只存在3.1.8相, Sorel水泥是一种非平衡态(图3)。我们采用X—射线衍射分析法研究了体系MgO—$MgCl_2$—

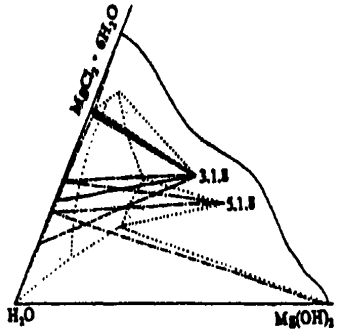

图3 Sorel水泥体系相关系
(实线: 平衡态; 虚线: 非平衡态)
Fig. 3 Correlation system of Sorel cement
(Solid line for the equilibrium state; Dotted line for the non—equilibrium state)

H_2O 15℃和35℃时的相转变过程, 结果表明体系在非平衡态存在5.1.8和3.1.8两个相, 它们的形成与MgO/$MgCl_2$/H_2O的摩尔比有关; 采用热分析法研究体系在35℃时的相转变过程, 通过热谱峰特征探讨了材料摩尔比影响两个水泥相的存在, 以及5.1.8相向3.1.8相转变趋势受材料比的影响关系。这些结论对于镁水泥组成基本配方的选择有指导价值, 但镁水泥的性能改善在很大程度上还要靠添加剂的加入来实现。

3 盐卤资源锂、钾卤化物水体系研究

针对遍及我国西北各地的许多盐湖和地下卤水中富含锂、钾等无机盐, 我们研究了四元交互水盐体系 $Na^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$[9]、$Li^+, K^+//Cl^-, I^- - H_2O$[10]、$Li^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$[11]和 $Li^+, NH_4^+//Br^-, I^- - H_2O$[13]及部分边界三元体系[12]在25℃时的等温相平衡。体系 $Na^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$、$Li^+, K^+//Cl^-, I^- - H_2O$ 和 $Li^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$ 均属于低共饱型体系, 对应存在四组份盐的单饱和结晶区(图4)。我们在实验中利用离子半径来判断水盐体系中稳定交互盐对的判断规则[14], 进行试验配样设计, 准确、快速、简便。最后一个四元体系 $Li^+, NH_4^+//Br^-, I^- - H_2O$, 由于其边界三元体系 $NH_4^+//Br^-, I^- - H_2O$ 中形成以 NH_4Br 和 NH_4I 为基的两个有限固溶体, 使得四元体系中也存在这两个固溶体的区域(图5)。这些体系相关系的揭示, 有助于此类卤水析盐工艺的确定。

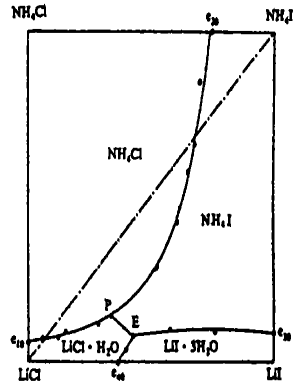

图4 四元体系 $Li^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$
Fig. 4 $Li^+, NH_4^+//Cl^-, I^- - H_2O$ quaternary system

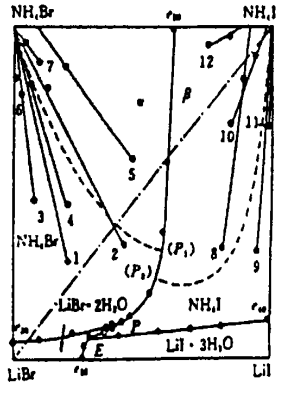

图5 四元体系 $Li^+, NH_4^+//Br^-, I^- - H_2O$
Fig. 5 $Li^+, NH_4^+//Br^-, I^- - H_2O$ quaternary system

4 五元体系 $K^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{-2} - CO(NH_2)_2 - H_2O$ 相化学

四元交互水盐体系 $K^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 对于氯化钾转变为硫酸钾是一个十分有

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用的体系。基于脲是一个优质氮素化学肥料, 又是许多金属离子的优良配体, 我们测定了 $K^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{-2}-CO(NH_2)_2-H_2O$ 及其边界体系的等温溶解度图。

三元体系 $MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$[15] 既是作为研究有关多元体系的起点, 又从中发现了一种异成分新的化合物 $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, 并有可能开发为脲镁复合肥料; 三元体系 $MgCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$[16] 中发现了两种化合物 $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$。其中后者是新发现的, 而且它的 TG 曲线上存在有无水复盐 $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ 和无水氯化镁的稳定平台, 给出了可通过此方法获得无水氯化镁的方法。

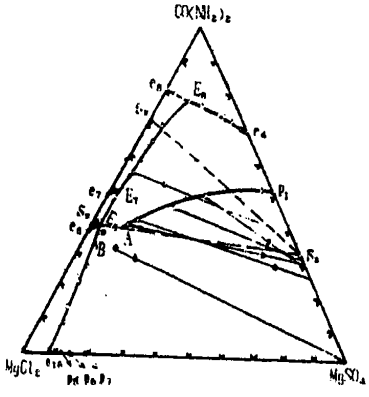

图 6　四元体系 $MgCl_2-MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$

Fig. 6 $MgCl_2-MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ quartenary system

四元体系 $KCl-K_2SO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ 及其边界体系 $K_2SO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$[17] 均属于低共饱型溶解度图, 平衡固相为体系的组分化合物。四元体系 $KCl-MgCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$ 和 $K_2SO_4-MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$[18] 以及 $MgCl_2-MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$[19] (图 6) 均由于它们的边界体系中形成 3 种、2 种和 3 种复盐, 其溶解度图十分复杂。我们获得了其溶解度图和折光率图。五元体系 $K^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{2-}-CO(NH_2)_2-H_2O$[19] 在脲不饱和区的溶解度图被构制出来(图 7), 结果表明: 脲的引入使得硫酸钾和软钾镁矾相区明显增大, 镁盐和氯化钾的结晶面均有所减小。当脲含量在 25%时, 各相区相对面积比例, 硫酸钾由 0%脲时的 44%增至 62%, 纯增长 18%; 软钾镁矾纯增长 4%、氯化钾几乎没有变化。这样的结果对于氯化钾转化为硫酸钾是极为有利的, 这正是我们所期望的结果。

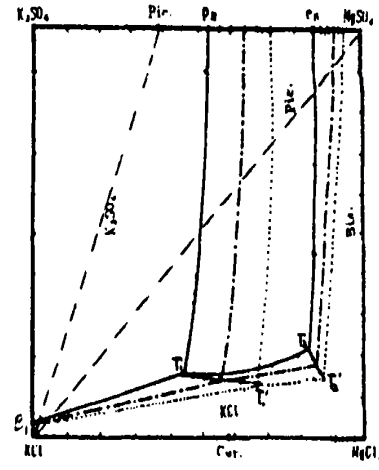

图 7　$Mg^{2+}, K_2^{2+}//Cl_4^{2-}, SO_4^{2-}-CO(NH_2)_2-H_2O$

Fig. 7 $Mg^{2+}, K_2^{2+}/Cl_4^{2-}, SO_4^{2-}-CO(NH_2)_2-H_2O$ pentabasic system

5　含硼碱湖多元水盐体系相化学

我国青藏高原有许多富含硼、锂的盐湖资源, 如西藏的扎布耶盐湖组成可看作 $Na^+, Li^+//B_4O^{2-}, CO_3^{2-}-H_2O$ 多元水盐体系。但由于硼酸盐和碱之间的反应: $Na_2CO_3+Na_2B_4O_7+H_2O \rightarrow 4NaBO_2+2NaHCO_3$, 使得该体系更加复杂起来。事实上, 文献中许多涉及硼酸盐和碱的体系的溶解度图都由于此反应发生, 而难以完整获得。我们以此反应的 4 种盐构成四元水盐体系, 通过构制其等温和多温溶解度图来揭示这一反应, 其结果有助于揭示有关盐湖成矿机理和描述盐湖相化学。

四元体系 $Na_2CO_3-Na_2B_4O_7-NaCl-H_2O$ 在 0 ℃时等温溶解度[20] 研究结果表明, 该体系的确是一个低共饱型四元体系, 并没有上述反应发生的相化学迹象, 其原因在于平衡温度较低。

在完成必要的三元体系溶解度数据测定[21] 后, 我们研究了五元体系 $Na_2B_4O_7-$

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

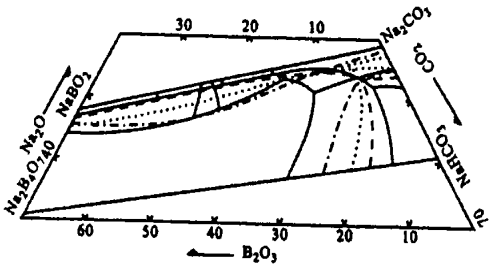

图8 Na_2CO_3—$Na_2B_4O_7$—NaCl—H_2O 等温溶度图

Fig. 8 Isothermal solubility diagram of the Na_2CO_3—$Na_2B_4O_7$—NaCl—H_2O system

Na_2CO_3—$NaHCO_3$—$NaBO_2$—H_2O 在0℃、15℃、25℃、35℃和45℃时的等温溶解度(图8)。该体系在0℃和15℃时[22],只存在组份盐或其水合物 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$、$NaHCO_3$、$NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 的单盐饱和结晶区;而体系在25℃、35℃和45℃[23]时,均出现了天然碱 $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ 新的复盐饱和结晶区,并且该结晶区随着温度升高而面积增大,说明反应 $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow 4NaBO_2 + 2NaHCO_3$,随着温度升高,反应正方向趋势变大。反应物 Na_2CO_3 和产物 $NaHCO_3$ 作用生成了天然碱。当然,随着平衡温度升高,体系中出现含水化合物的水合度均有所降低。

在体系等温溶解度图基础上,我们将三元和四元无变点的组成数据进行拟合,得到了五元体系中各条多温线的组成方程及五元体系的多元溶解度图关系[24](图9)。

我们得到了几个十分有意义的信息:多温溶解度图中,天然碱存在的相区近似是一个倒立的曲边四方锥,而锥顶的温度是19.5℃,这是该体系天然碱存在的温度下限,与三元体系 Na_2CO_3—$NaHCO_3$—H_2O 中我们求得天然碱存在温度下限19.7℃很相近;得到了对角线三元体系 Na_2CO_3—$Na_2B_4O_7$—H_2O 与天然碱结晶区相跨的温度转变点,约在32.7℃。在此温度以下,该体系是一个真正的三元体系;高于此温度,该体系就不再是三元体系。这些结果可能用于解释有关含硼碱湖中天然碱的成矿机理,也可以对有关盐卤动态平衡给以定性的或半定量的描述。

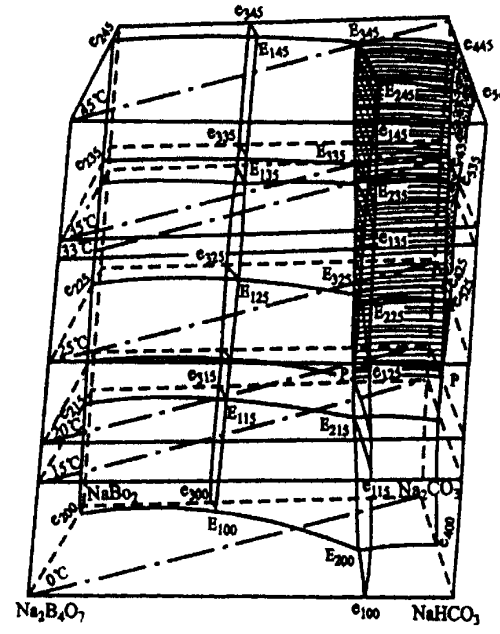

图9 Na_2CO_3—$Na_2B_4O_7$—NaCl—H_2O 多温溶度图

Fig. 9 Solubility diagram of the Na_2CO_3—$Na_2B_4O_7$—NaCl—H_2O system at varying temperatures

参考文献:

[1] 张逢星,郭志箴,陈佩珩,马晋华,陈运生.三元体系 LiCl—$MgCl_2$—H_2O 25℃时溶解度和饱和溶液的物理化学性质研究[J].西北大学学报,1988,18(2):75—78.

[2] 张逢星,郭志箴,陈佩珩,马晋华,陈运生.四元体系 LiCl—KCl—$MgCl_2$—H_2O 25℃时等温研究[J].高等学校化学学报,1987,8(5):387—922.

[3] 张逢星,郭志箴,陈佩衍,马晋华,陈运生.五元体系 LiCl—NaCl—KCl—$MgCl_2$—H_2O 25℃时溶解度研究和等温蒸发试验[J].高等学校化学学报,1987,8(4):301—305.

[4] 张逢星,郭志箴,陈佩珩,马晋华,陈运生,等.氯化锂含量下体系 NaCl—LiCl—KCl—$MgCl_2$—H_2O 的相关系[J].盐湖研究,1993,1(3):6—7.

[5] 张逢星,唐宗薰,陈运生.镁水泥体系 MgO—$MgCl_2$—H_2O 相关系研究Ⅰ:文献综述[J].西北大学学报,1990,20(S):137—145.

[6] 张逢星,唐宗薰,冉新权,张风霄,马晋华,等.镁水泥体系 MgO—$MgCl_2$—H_2O 相关系研究Ⅱ:MgO—$MgCl_2$—H_2O 体系在15℃和35℃相平衡研究[J].西北大学学报,1990,20(S):147-151.

[7] 唐宗薰,张逢星,冉新权,张风霄,马晋华,等.镁水泥体系 MgO—$MgCl_2$—H_2O 相关系研究Ⅲ:MgO—$MgCl_2$—H_2O 体系15℃时相转变过程的X—射线衍射研究[J].西北大学学报,1990,20(S):153—157.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

[8] 马晋华, 李恒欣, 黄建英, 张逢星, 唐宗薰, 等. 镁水泥体系 $MgO-MgCl_2-H_2O$ 相关系研究Ⅳ: $MgO-MgCl_2-H_2O$ 体系 35℃时相转变过程的热分析研究[J]. 西北大学学报, 1990, 20(S): 159—163.

[9] 唐宗薰, 张逢星, 郭志箴, 林知. 盐卤资源锂钾卤化物水体系研究Ⅰ: 四元体系 Na^+, $NH_4^+//Cl^-$, I^--H_2O (298 2K)[J]. 西北大学学报, 1992, 22(S): 53—57.

[10] 郭志箴, 张逢星, 唐宗薰, 焦桓. 盐卤资源锂钾卤化物水体系研究Ⅱ: 四元体系 Li^+, $K^+//Cl^-$, I^--H_2O (298 2K)[J]. 西北大学学报, 1992, 22(S): 59—64.

[11] 张逢星, 唐宗薰, 郭志箴, 张国柱. 盐卤资源锂钾卤化物水体系研究Ⅲ: 四元体系 Li^+, $NH_4^+//Cl^-$, I^--H_2O (298 2K)[J]. 西北大学学报, 1992, 22(S): 65—71.

[12] 唐宗薰, 张逢星, 郭志箴, 黄静瀛. 盐卤资源锂钾卤化物水体系研究Ⅳ: 三元体系 $LiI-LiBr-H_2O$, $LiI-NH_4I-H_2O$ 和 $LiBr-NH_4Br-H_2O$ (298 K) 溶解度[J]. 盐湖研究, 1993, 1(3): 8—13.

[13] Tang Zongxun, Zhang Fengxing, Guo Zhizhen, et al. Studies on Systems of Lithium and Potassium Halides from Salt Lake and Bittern Resources V. the Quaternary Reciprocal Syetem Li^+, $NH_4^+//Br^-$, I^--H_2O and Boundary Ternary System $NH_4Br-NH_4I-H_2O$ at 25℃[J]. Chemical research in Chinese Universities, 1995, 11(3): 206—214.

[14] 魏小兰, 张逢星. 四元交互体系的稳定盐对和反应方向的预测[J]. 西北大学学报, 1993, 23(4): 141—42.

[15] 张逢星、魏小兰, 等. 三元体系 $MgSO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ 在 25℃时等温溶解度研究[J]. 无机化学学报, 1997, 13(4): 375—9, 1997.

[16] 张逢星、魏小兰, 等. 三元体系 $MgCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$ 25℃时等温溶解度研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(9): 1449—52.

[17] 张逢星, 魏小兰, 等. 四元体系 $KCl-K_2SO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ 25℃时等温溶解度研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(4): 605—608.

[18] 张逢星, 魏小兰, 等. 钾镁氯化物(硫酸盐) 与脲、水体系的溶解度研究[J]. 物理化学学报, 1998, 14(3): 237—42.

[19] 张逢星, 魏小兰, 等. 五元体系 $MgCl_2-K_2SO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ 25℃时等温溶解度研究[A]. 第六届全国相图会议论文集[C]. 北京: 1997.

[20] 张逢星, 李君, 等. 四元体系 $Na_2CO_3-Na_2B_4O_7-NaCl-H_2O$ 在 0℃时等温溶解度研究[J]. 西北大学学报, 1997, 28(3): 215—219.

[21] 李君, 杨琴, 张逢星, 等. 三元体系 $Na_2B_4O_7-NaHCO_3-H_2O$ 和 $Na_2CO_3-NaBO_2-H_2O$ 等温溶解度研究[J]. 盐湖研究, 2001, 9(4): 24—29.

[22] 李君, 杨琴, 张逢星, 等. 四元体系 $Na_2B_4O_7-Na_2CO_3-NaHCO_3-NaBO_2-H_2O$ 等温溶解度研究(0℃和 15℃)[J]. 无机化学学报, 2001, 17(6): 849—52.

[23] 李君, 杨琴, 张逢星, 等. $Na_2B_4O_7-Na_2CO_3-NaHCO_3-NaBO_2-H_2O$ 四元体系的等温溶解度[J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 1045—48.

[24] 张逢星, 杨琴, 李君, 等. 四元体系 $Na_2B_4O_7-Na_2CO_3-NaHCO_3-NaBO_2-H_2O$, 0～45℃多温溶解度研究[J]. 高等学校化学学报, (2002 待发).

Study on the Phase Chemistry of the Salt-water System of Western Lithium, Potassium, Magnesium and Boron Containing Bittern Resources

ZHANG Feng-xing, LI Jun, WEI Xiao-lan, YANG Qin, GUO Zhi-zhen, CHEN Yun-sheng

(Chemical Department of Northwest University, Xi' an, Shaanxi 710069, China)

Abstract: Based on narrating the characteristics of China' s western bittern resources, the author gives a retrospective description of their research, covering the phase chemistry of the lithium, potassium, magnesium and boron containing multicomponent salt-water sysyem, magnesia cement system, and the salt-water system of lithium and potassium halides containing bittern resources. Major achievements are summarized, together with the key points and contents during their research and application.

Key words: Bittern resources; Salt-water system; Phase chemistry; Lithium; Potassium; Boron

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk