

SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIA FOR THE RECIPROCAL QUINARY SYSTEM AND ITS APPLICATION

五元交互水盐体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 相平衡及其应用

任永胜 蔡超 段潇潇 ◎著



黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIA
FOR THE RECIPROCAL QUINARY
SYSTEM AND ITS APPLICATION

五元交互水盐体系

Na^+ , K^+ // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- — H_2O

相平衡及其应用

任永胜 蔡超 段潇潇 ◎著

黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

五元交互水盐体系 Na^+ , K^+/Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- —
 H_2O 相平衡及其应用 / 任永胜, 蔡超, 段潇潇著 -- 银
川: 宁夏人民教育出版社, 2017.5

ISBN 978-7-5544-1971-7

I. ①五… II. ①任… ②蔡… ③段… III. ①无机化
工—土壤盐渍度—关系—土壤水—相图 IV. ①TQ115

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 096471 号

五元交互水盐体系 Na^+ , $\text{K}^+//$

Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- — H_2O 相平衡及其应用 任永胜 蔡超 段潇潇 著

责任编辑 王宁

封面设计 狄多强

责任印制 殷戈

 黄河出版传媒集团 出版发行
宁夏人民教育出版社

地 址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)

网 址 <http://www.yrpubm.com>

网上书店 <http://www.hh-book.com>

电子信箱 jiaoyushe@yrpubm.com

邮购电话 0951-5014284

经 销 全国新华书店

印刷装订 宁夏凤鸣彩印广告有限公司

印刷委托书号 (宁) 0005177

开本 720 mm×980 mm 1/16

印张 20.75 字数 400 千字

版次 2017 年 5 月第 1 版

印次 2017 年 6 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5544-1971-7

定价 35.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

水盐体系相图是研究、表达和应用盐类在水中溶解及固液相平衡规律的一门学科，是无机化工的重要理论基础。水盐体系相平衡作为一种基础研究，为盐业化工生产过程中盐类析出、溶解等相转化规律的探索，最佳生产条件、最优工艺流程、最佳产率等的确定提供理论依据，有助于分析、改进、解决生产工艺中的相关问题，具有现实指导意义。

近年来，随着电解质溶液热力学理论的发展、科学的研究的不断深入、图形软件工具和计算机的广泛应用，以及相图应用领域的不断扩展，水盐相图的研究与应用呈现了新的特色。为优化溶剂萃取法制备磷酸二氢钾结晶过程、高盐水分级结晶工艺、转化法生产硫酸钾工艺等，本书重点研究交互五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 及其子体系的固液相平衡。以相平衡数据、水盐相图为理论基础，分析盐类析出、溶解等相转化规律，探索最佳生产条件、最优工艺流程，指导相关体系结晶过程及相关热力学模型的开发利用。

本书系统地研究了交互五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 及其子体系的固液相平衡，钾盐、钠盐在混合溶液中的溶解度及物性参数。其中，第三章至第七章系统研究了 298.15K, 313.15K 下三元和四元水盐体系的固液相平衡和物性参数，并与已报导的实验结果进行详细对比；第八章至第十章研究了 NaH_2PO_4 在 $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaCl}$ 及其混合溶液中溶解度及物性参数， KH_2PO_4 在无机酸、有机溶剂溶液中的溶解度及物性参数，对溶解度和物性参数的变化规律进行详细讨论；第十一章和第十二章对三元和四元

体系进行等温蒸发和盐析过程分析,根据四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 的干盐相图和 $\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 相图,从蒸发、盐析等方面应用相图分析理论,得到采用蒸发、升温、降温等简单的单元操作就可经济有效的应用于 KH_2PO_4 产品的生产。本书可作为化学工程、化学工艺、物理化学、分析化学专业研究生和科技人员的参考书和工具书。

本书的编写得到了宁夏大学优秀学术著作出版专项基金的资助,同时获得了宁夏人民教育出版社(黄河出版传媒集团)和宁夏大学化学化工学院等单位给予的大力支持、关心和指导。在本书的编写过程中,还参考和引用了盐化工、无机化工和盐湖化学相关的专著和文献资料内容,在此表示衷心感谢。同时,感谢研究生沈薇、刘佳敏、张晓瑞等同学对本书所作出的贡献。

本书内容涉及多学科领域,一些问题还有待进一步研究,加之作者水平有限,书中缺点和错误在所难免,诚恳读者欢迎批评指正。

编 者

2016.12

目 录

第一章 水盐体系相平衡	001
1.1 水盐体系相图应用	001
1.2 水盐体系相平衡研究现状	002
1.2.1 水盐体系相平衡研究现状	002
1.2.2 介稳相平衡研究现状	003
1.3 电解质溶液理论	005
1.3.1 经典电解质溶液理论	005
1.3.2 半经验模型	005
1.3.3 统计热力学模型	009
1.4 相关体系研究现状	010
1.4.1 钾盐体系相平衡研究现状	010
1.4.2 磷酸盐体系相平衡研究现状	011
1.4.3 钠盐体系相平衡研究现状	012
1.4.4 本课题体系研究现状	013
1.5 磷酸盐工业的发展	015
1.6 不确定度	016
1.6.1 测量不确定度的应用范围	016
1.6.2 不确定度的定义	016
1.6.3 不确定度的发展	017
1.6.4 不确定度的来源	019

1.6.5 不确定度的分类	020
1.6.6 误差和不确定度	022
1.6.7 不确定度的评估过程	022
1.7 研究内容、目的及意义	024
1.7.1 研究目的及意义	024
1.7.2 课题的研究内容	025
第二章 实验研究方法	028
2.1 实验试剂及仪器	028
2.2 实验方法	030
2.3 分析方法	031
2.3.1 液相和湿渣组成的化学分析方法	031
2.3.2 平衡液相物性参数研究方法	042
2.3.3 平衡固相组成的鉴定方法	042
2.4 不确定度的计算	042
2.4.1 标准不确定度	042
2.4.2 合成标准不确定度	043
2.4.3 扩展不确定度	046
第三章 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系子体系相平衡研究	048
3.1 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系三元子体系研究现状	048
3.2 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-,\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 298.15K,313.15K 相平衡研究	048
3.2.1 相平衡测定结果与讨论	048
3.2.2 物化性质测定结果	053
3.2.3 平衡液相密度和折光率的关联	057
3.3 $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 313.15K 相平衡研究	059

3.3.1	相平衡测定结果与讨论	059
3.3.2	物化性质测定结果	062
3.3.3	平衡液相密度和折光率的关联	066
3.4	$\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 313.15K 相平衡研究	067
3.4.1	相平衡测定结果与讨论	068
3.4.2	物化性质测定结果	070
3.4.3	平衡液相密度和折光率的关联	074
3.5	本章小结	075
第四章 $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究		077
4.1	$\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 四元体系研究现状	077
4.2	298.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究	078
4.2.1	298.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 相平衡测定 结果与讨论	078
4.2.2	298.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液 物化性质测定结果	082
4.2.3	298.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液 密度和折光率的关联	087
4.3	313.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究	089
4.3.1	313.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 相平衡测定 结果与讨论	089
4.3.2	313.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液物 化性质测定结果	092
4.3.3	313.15K, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ 平衡溶液 密度和折光率的关联	097
4.4	实验结果对比与讨论	098

4.5 本章小结	100
第五章 $\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究	101
5.1 $\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 298.15K, 313.15K 相平衡研究	101
5.1.1 体系研究现状	101
5.1.2 相平衡实验结果	103
5.1.3 相平衡结果对比与讨论	108
5.1.4 平衡液相物性参数研究结果及理论计算	111
5.2 $\text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 313.15K 相平衡研究	117
5.2.1 体系研究现状	117
5.2.2 相平衡实验结果与讨论	119
5.2.3 平衡液相物性参数研究结果及理论计算	122
5.3 $\text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 313.15K 相平衡研究	126
5.3.1 相平衡实验结果与讨论	127
5.3.2 平衡液相物性参数研究结果及理论计算	130
5.4 $\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 313.15K 相平衡研究	133
5.4.1 体系研究现状	134
5.4.2 相平衡实验结果与讨论	135
5.4.3 平衡液相物性参数研究结果	138
5.5 本章小结	142
第六章 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究	144
6.1 四元水盐体系及其子体系研究现状	144
6.2 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 313.15K 相平衡研究	145
6.2.1 相平衡实验结果与讨论	145

6.2.2 平衡液相物性参数研究结果	153
6.3 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 298.15K 相平衡研究	155
6.3.1 相平衡实验结果与讨论	155
6.3.2 平衡液相物性参数研究结果	165
6.4 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 313.15K 相平衡研究	169
6.4.1 相平衡实验结果与讨论	170
6.4.2 平衡液相物性参数研究结果	176
6.5 本章小结	180
 第七章 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相平衡研究	182
7.1 四元水盐体系及其子体系研究现状	182
7.2 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 313.15K 相平衡研究	183
7.2.1 相平衡实验结果与讨论	183
7.2.2 平衡液相物性参数研究结果	189
7.3 结果对比与讨论	192
7.4 本章小结	194
 第八章 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 , NaCl 及其混合溶液中溶解度及物化性质的研究	196
8.1 NaH_2PO_4 溶解度研究现状	196
8.2 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 溶液中溶解度及物化性质的研究	197
8.2.1 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 溶液中溶解度的测定结果与讨论	197
8.2.2 在 H_3PO_4 溶液中物化性质的测定结果	199
8.3 NaH_2PO_4 在 NaCl 溶液中溶解度及物化性质的研究	203
8.3.1 NaH_2PO_4 在 NaCl 溶液中溶解度的测定结果与讨论	203

.....	203
8.3.2 在 NaCl 溶液中物化性质的测定结果	205
8.4 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 和 NaCl 混合溶液中溶解度及物化性质的研究	209
8.4.1 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 和 NaCl 混合溶液中溶解度的测定结果与讨论	209
8.4.2 NaH_2PO_4 在 H_3PO_4 和 NaCl 混合溶液中物化性质的测定结果	211
8.5 本章小结	215
第九章 钾盐在 H_3PO_4 混合溶液中的相平衡研究	216
9.1 KCl 在 H_3PO_4 溶液中溶解度的测定及物化性质研究	218
9.1.1 溶解度测定结果与讨论	218
9.1.2 物性参数测定结果	220
9.2 KH_2PO_4 在 H_3PO_4 溶液中溶解度的测定及物化性质的研究	222
9.2.1 溶解度测定结果与讨论	222
9.2.2 物性参数测定结果	224
9.3 KCl 在 H_3PO_4 和 KH_2PO_4 混合溶液中溶解度及物化性质的研究	226
9.3.1 溶解度测定结果与讨论	226
9.3.2 物性参数测定结果	228
9.4 KCl 在 H_2SO_4 溶液中溶解度的测定及物化性质的研究	231
9.4.1 溶解度测定结果与讨论	231
9.4.2 物性参数测定结果	234
9.5 K_2SO_4 在 H_2SO_4 溶液中溶解度的测定及物化性质的研究	235
9.5.1 溶解度测定结果与讨论	235

9.5.2 物性参数测定结果	237
9.6 KCl 在 H_2SO_4 和 K_2SO_4 混合溶液中的溶解度及物化性质的研究	239
9.6.1 溶解度测定结果与讨论	239
9.6.2 物性参数测定结果	241
9.7 本章小结	244
 第十章 钾盐在有机溶液中的相平衡研究	246
10.1 KCl 在 KH_2PO_4 和 10% 乙醇溶液中的相平衡研究	246
10.1.1 相平衡实验结果与讨论	246
10.1.2 平衡液相物性参数研究结果	249
10.2 KCl 在 KH_2PO_4 和 30% 乙醇溶液中的相平衡研究	251
10.2.1 相平衡实验结果与讨论	251
10.2.2 平衡液相物性参数研究结果	254
10.3 KCl 在 KH_2PO_4 和 50% 乙醇溶液中的相平衡研究	257
10.3.1 相平衡实验结果与讨论	257
10.3.2 平衡液相物性参数研究结果	260
10.4 本章小结	268
 第十一章 溶剂萃取法生产磷酸二氢钾结晶工序工艺分析	269
11.1 $\text{K}^+ // \text{Cl}^- , \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图分析	270
11.1.1 313.15K, $\text{K}^+ // \text{Cl}^- , \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 相图应用	270
11.2 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图分析	273
11.2.1 三元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 等温蒸发过程分析	274
11.2.2 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^- , \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 相图的 应用分析	276

11.3 本章小结	281
第十二章 溶剂萃取法生产磷酸二氢钠结晶工序的工艺分析	283
12.1 溶剂萃取法制备磷酸二氢钠	284
12.2 $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图分析	286
12.2.1 等温蒸发过程分析	286
12.2.2 盐析过程分析	288
12.3 $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图分析	289
12.4 本章小结	293
参考文献	294
附录	318

第一章 水盐体系相平衡

水盐体系相图是用几何学表示,也即用图形的方法研究盐类在水中溶解度的变化规律或盐类与水形成的各种物相之间相互联系和转化的规律^[1]。作为物理化学相平衡的一部分,水盐体系相图适用于无机盐、化学肥料、地质、冶金、三废处理、石油、材料、化工等^[2,3,4]科学技术领域,广泛应用于以海水、地下卤水、盐湖资源等为原料生产无机盐系列化工产品及其过程,是无机化工的重要理论基础^[5]。

1.1 水盐体系相图应用

水盐体系相图是研究水盐体系相变规律的科学,借助相图可以了解体系中相的变化情况,有助于分析、改进、解决生产工艺中的相关问题,具有现实指导意义。水盐体系相平衡作为一种基础研究,为盐业化工生产过程中盐类析出、溶解等相转化规律的探索,最佳生产条件、最优工艺流程、最佳产率等的确定提供理论依据^[6]。通过利用相图的相关原理和方法,在化工生产中,只采用蒸发、升温、降温等简单的单元操作就可经济有效的应用于化工产品的生产,其中包括食盐、芒硝、硝酸盐、碳铵及各种钾肥等^[7]。

李晋斌等^[8]借助 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O 五元水盐体系不同温度下的相图分析结果,选择采用高低温结合的方法来生产光卤石,并且副产

一水硫酸镁。曹吉林等^[9]研究了 15℃ 和 25℃ 时 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡,根据分析所得的相图理论确定了合成 Na_2CO_3 的最优原料配比,采用氯化钠盐析法回收 H_2O_2 和 Na_2CO_3 的适宜条件。除此之外,曹吉林课题组也通过相图的分析和计算,设计了制备氮镁复肥、十水硫酸钠的新工艺流程^[10,11],形成了基于相图理论设计新工艺的特色研究方向。以牛自得^[12]为首的科研工作者研究了氯化钠和一水硫酸镁的相图,并成功开发了用旋流器及沉降式离心机分离高温盐的生产工艺,在明显提高苦卤化工行业经济效益的同时,解决了苦卤化工行业排放高温盐废渣、污染海水的问题,使苦卤中的盐类得到利用,促进了我国海洋化工的发展。生产 K_2SO_4 的诸法中均以该体系的相图作为理论依据,属于此类生产的反应体系都包括 $\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$,如 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}, \text{K}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$,均可用于指导 K_2SO_4 的生产^[13]。

1.2 水盐体系相平衡研究现状

水盐体系作为水盐体系相图的研究对象,是水和盐类组成的体系,除包括广义意义上的水和盐以外,也包括水与酸或碱组成的体系。水盐体系固液相平衡包括稳定相平衡和介稳相平衡^[14]。等温溶解平衡法和多温溶解法常作为稳定相平衡的研究方法,而介稳相平衡通常采用等温蒸发法。

1.2.1 水盐体系相平衡研究现状

19世纪中叶,随着生产的发展,硅酸盐,合金及各种溶液逐步成为化学研究必须考虑的对象,由于它们组成可变的特点,促进了多相平衡理论的发展。范特霍夫等为研究德国 Stastfort 钾盐矿中的盐类沉积原因,对地中海海水中的 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系相平衡进行了研究,最早获得了五元体系溶解度数据和相图。世界范围内,俄、德、美、日英等国家也积极投入到水盐体系相平衡的研究工作中。水盐体系的研究对象主

要分为：

- (1) 海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$;
- (2) 碳酸盐体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^- (\text{CO}_3^{2-}), \text{B}_4\text{O}_7^{2-} \text{H}_2\text{O}$;
- (3) 硝石体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$;
- (4) 盐湖卤水体系: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} (\text{CO}_3^{2-}) - \text{H}_2\text{O}$ 。

从十九世纪末至今,海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 及其子体系在不同温度范围下的溶解度数据和相图结果已被研究人员研究报道并编纂成册^[15,16,17]。美国著名的 Searles 盐湖和我国的内蒙古碱湖都属于碳酸盐体系。Teeple J E^[18]已对 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} \text{H}_2\text{O}$ 体系及其子体系在不同温度下的稳定及介稳相平衡进行了详细的研究,解决了盐湖资源大规模开发的问题,实现了盐湖资源的合理开发,创造了巨大的经济价值。我国科学工作者研究了 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图,顺利开发了碱湖资源^[19]。智利的硝石矿和某些盐湖属于硝石体系,如新疆境内的某些盐湖。Par E. CORNEC 等最早对该体系及其子体系的相平衡开展研究,李亚文等^[20]在 1998 年对该体系在 198.16 K 下的相平衡又重新进行了研究,两次研究结果吻合。我国新疆地区是国内唯一一个具有丰富的硝酸盐固体和卤水资源的地区,黄雪莉等^[21]研究了硝酸盐固体矿浸取液所属的 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡,用于指导硝酸钾的生产。我国科研工作者自 20 世纪 70 年代开始,对盐湖卤水,海水,制盐卤水等水盐体系开展了大量的研究工作,硼酸盐型、碳酸盐型及硝酸盐型盐湖卤水的相平衡研究取得了较大的进展。

1.2.2 介稳相平衡研究现状

在相平衡研究中,往往有这样的现象:由于条件的改变,一个相理应转变为另一个相,但常常发现这种转变未能及时发生,这种现象叫做相变的阻滞或延宕。这时,体系处于介稳状态,又称亚稳状态。在介稳状态下,物质结构状

态所含内能,比在相同条件下正常平衡时的物质结构状态所含的内能要大,因而相对地处在一种不稳定的状态之中,能自发地转变为稳定状态。这种介稳平衡状态,无论在工业生产或自然界中,都是一种广泛存在的现象。

介稳平衡现象不同程度地存在在海水和卤水蒸发结晶过程中。人们不断地对介稳平衡进行着研究,这也使人们能够更为客观、真实地了解了自然界海水、卤水的蒸发结晶过程、析盐顺序以及实际存在的结晶区域,并且这些研究对盐矿床的形成、盐矿探索及盐湖地球化学都具有重要的理论指导意义^[22]。

因此开展介稳相平衡的研究,即可以指导卤水的综合开发利用,又有重要的学术理论意义。近年来,国外对水盐体系相平衡的研究主要集中于理论模拟及其热力学性质的研究。而国内主要针对青藏高原盐湖区的盐湖卤水里富含诸多极其丰富的锂、硼、钾、铯、铷等矿产资源进行研究,具有代表性的有:邓天龙等^[23-29]对富锂钾硼钙的硫酸盐型盐湖卤水 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} (\text{CO}_3^{2-}) - \text{H}_2\text{O}$ H 273.15—348.15 K 的介稳相平衡进行了研究,成都理工大学曾英等^[30-34]针对西藏扎布耶盐湖卤水 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的介稳相平衡进行了详细的研究。近些年,对盐湖卤水的三元及四元体系的介稳相平衡研究已基本成熟,而五元体系的研究也正在大量进行,现将开展过介稳相平衡研究的部分体系列于表 1-1 中。

表 1-1 部分已研究过的介稳水盐体系

体系	温度	文献
$\text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	348.15 K	[35]
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	288.15 K	[36]
$\text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	323.15 K	[37]
$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	288.15 K, 308.15 K	[38]
$\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	308.15 K	[39]
$\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	308.15 K	[40]