

Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O 四元体系 323 K 相平衡研究

桑世华* 孙明亮 李 恒 张 晓 张凯杰
(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘要: 采用等温溶解平衡法研究了四元体系 Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O 在 323 K 的相平衡关系, 测定了该体系 323 K 的溶解度及平衡液相的密度, 绘制了该体系的相图。研究发现: 平衡体系存在复盐钾芒硝 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 的结晶区。其相图由 3 个共饱和点, 7 条单变量曲线和 5 个结晶区组成。相区分别对应 NaBr·2H₂O、Na₂SO₄、K₂SO₄、KBr 和 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 结晶区。其中复盐钾芒硝 Na₂SO₄·3K₂SO₄、Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 有较大结晶区, 而 NaBr·2H₂O 和 KBr 有较小结晶区。对比了等温条件下四元体系 Na⁺, K⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 相平衡结果。实验结果表明溴化物对硫酸盐有较强盐析作用。

关键词: 水盐体系; 相平衡; 溶解度; 钾芒硝; 硫酸盐

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0845-05

A Study on Equilibria of the Quaternary System Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O at 323 K

SANG Shi-Hua* SUN Ming-Liang LI Heng ZHANG Xiao ZHANG Kai-Jie

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

Abstract: An experimental study on equilibria at 323 K in the quaternary system Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O was done by isothermal equilibrium method. The equilibrium solubilities and densities of the solution were determined experimentally. Using the experimental data, the equilibrium phase diagrams were plotted, respectively. The experimental results of the equilibria show that the double salt Na₂SO₄·3K₂SO₄ forms in the quaternary system Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O at 323 K. In the phase diagram, the quaternary system at 323 K has three invariant points, seven univariant curves, and five crystallization fields corresponding to NaBr·2H₂O, Na₂SO₄, K₂SO₄, KBr and Na₂SO₄·3K₂SO₄. The double salt Na₂SO₄·3K₂SO₄ and sulfates (Na₂SO₄ and K₂SO₄) have larger crystallization fields, but bromides (NaBr·2H₂O and KBr) have smaller crystallization fields. The experimental results of Na⁺, K⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O quaternary system were compared with the quaternary system Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O at 323 K. It is also found that bromide has the salting-out effect on sulfates in the quaternary system Na⁺, K⁺//Br⁻, SO₄²⁻-H₂O at 323 K.

Key word: salt-water system; phase equilibrium; solubility; glaserite; sulfate

四川盆地是我国井盐生产的发源地, 凿井汲卤的历史可追溯至公元前 250 年左右, 距今已有 2250 余年历史^[1]。四川盆地西部的气田卤水资源总量居全国之冠, 其富钾富硼卤水除钾、硼含量很高外, 还富含国家短缺的 I⁻、Sr²⁺、Li⁺、Rb⁺等多种有用成分, 是

化工、军工、核工、轻工、电子、宇航等领域的重要原料, 各组分含量均超过或达到工业指标。适合单独开采和综合利用, 制取钾肥及各种无机化工产品^[2]。溴是重要的基础化工原料, 广泛应用于工农业及军工领域。油气田地下卤水溴资源常与天然气伴生, 有利

收稿日期: 2010-11-01。收修改稿日期: 2010-12-10。

国家自然科学基金(No.40973047); 四川省杰出青年学科带头人培养资助计划(No.08ZQ026-017)和教育部新世纪优秀人才资助计划(No. NCET-07-0125)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sangsh@cdut.edu.cn; 会员登记号: S060016319M。

开发^[3]。加强并合理开发利用我国卤水资源,提高利用水平,发挥其应有的经济效益和社会效益则是非常重要的。

研究多温相图对合理开发液态矿产资源具有实际指导意义。针对川西盆地地下卤水相平衡的研究,我们已经完成了五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 298 和 323 K 的相平衡研究^[4]。在与 Br^- 相关的相平衡研究中,唐宗薰等研究过三元体系 $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 溶解度^[5];我们在前期的研究中还开展了部分三元体系相平衡的研究:三元体系 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ 298 K 的相平衡研究^[6-7]以及三元体系 $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 的相平衡研究^[8];前苏联科学工作者研究了 $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 在 273, 293, 303 K 的溶解度^[9];王静康等研究了 $\text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{Br}^--\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 298, 313, 333 K 的溶解度^[10]和 $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 313, 333 K 的溶解度^[11]。韩蔚田等^[12]研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25, 50, 90 °C 的溶解度。曾英等进行了五元体系 $\text{Li}^+//\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 298 K 相关系实验研究^[13]。本论文所研究的四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 为川西盆地富硼钾卤水中的一个子体系,有关四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的相平衡研究尚未见报道。因此,在前期研究工作基础上,我们进行了该四元体系在 323 K 时的相平衡研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验过程中配制料液和分析用的标准溶液均用去离子水,配制料液前煮沸除去 CO_2 。所用 Na_2SO_4 、 NaBr 、 K_2SO_4 、 KBr 均为市售 A.R. 级试剂。

AL104 型电子天平(Mettler-Toledo 公司,精度值 0.000 1 g);GGX-9A 型原子吸收分光光度计(海光公司,工作波段:190~860 nm,波长精度:±0.4 nm,基线稳定性:0.00 A/30 min,分辨率:优于 0.3 nm);HZS-H 恒温水浴振荡器(哈尔滨东联电子有限公司,温度精度±0.1 °C);硬质塑料瓶;X-ray 粉晶衍射仪(日本理学 Rigaku D/max-3C 自动 X 射线衍射仪, Cu 靶,石墨单色滤光器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2°~80°,扫描速度 8°·min⁻¹)。

1.2 实验方法

本实验采用等温溶解平衡法^[14]。根据 323 K 三元体系的共饱和点配制成实验试液。放入恒温水浴振荡器[(323±0.1) K]中振荡,静置。定期取上层清液

进行化学分析,以化学组成不变作为达到平衡的标志,平衡后取液相进行化学分析,用 X-粉晶衍射确定平衡固相,用密度瓶测定平衡液相密度。

由于室温较 323 K 低,为了减少实验温度和环境温度之差对实验数据造成的影响,取样时应尽量使移液器的温度接近 323 K。实验数据的取得,均是取多次平行实验的平均值。

1.3 分析方法^[15]

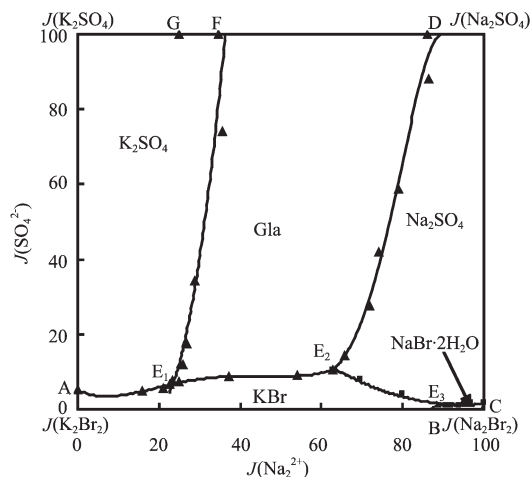
SO_4^{2-} :EDTA-Ba 容量法(相对误差小于 0.5%); Br^- :莫尔法(相对误差小于 0.5%)。 K^+ :四苯硼钠-季铵盐滴定法(相对误差小于 0.5%)。 Na^+ :差减法辅以原子吸收分光光度法(相对误差小于 1%)。

2 结果与讨论

2.1 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 相平衡实验结果

四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 相平衡实验结果列于表 1 中。平衡液相的组成用质量分数 $w(\text{B})$ 表示;根据平衡液相的组成,计算出了各离子的 Jänecke index 指数 $J(\text{B})$,即干盐的物质的量百分数。并由此绘制了该体系的等温溶解度图(图 1),水含量图(图 2)。

由图 1 和表 1 可见,四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 平衡条件下有复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 生成。其干盐组成图由 7 条单变量曲线,5 个结晶区和



G: Gla ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$) solid point; A, B, C, D and F are the invariant points of the ternary subsystems; E₁, E₂ and E₃ are three invariant points of the quaternary system

图 1 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 等温溶解度图

Fig.1 Solubility isotherms diagram of the quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 323 K

表1 四元体系 Na⁺,K⁺/Br⁻,SO₄²⁻-H₂O 323 K 平衡溶解度及平衡液相密度测定结果
Table 1 Determined values of solubility and density of equilibrium solution in the quaternary system Na⁺, K⁺/Br⁻, SO₄²⁻-H₂O at 323 K

No.	Composition of liquid / %				Jänecke index				Solid phase	Density / (g·cm ⁻³)
	w(K ⁺)	w(Na ⁺)	w(SO ₄ ²⁻)	w(Br ⁻)	J(K ₂ ²⁺)	J(Na ₂ ²⁺)	J(SO ₄ ²⁻)	J(Br ₂ ²⁻)		
1,B	2.72	10.66	0.00	42.66	13.08	86.92	0.00	100.00	KB+NB	1.518 0
2	2.61	10.58	0.10	42.00	12.70	87.30	0.40	99.60	KB+NB	1.522 2
3	2.46	10.52	0.18	41.34	12.10	87.90	0.72	99.28	KB+NB	1.522 9
4	2.27	10.37	0.19	40.39	11.42	88.58	0.79	99.21	KB+NB	1.522 2
5	2.17	10.28	0.21	39.85	11.09	88.91	0.87	99.13	KB+NB	1.550 7
6	2.13	10.37	0.23	40.05	10.81	89.19	0.95	99.05	KB+NB	1.555 0
7	2.12	10.41	0.23	40.19	10.72	89.28	0.95	99.05	KB+NB	1.556 3
8,C	0.00	12.37	0.47	42.24	0.00	100.00	1.83	98.17	NB+NS	1.514 3
9	0.71	12.31	0.43	43.52	3.27	96.73	1.63	98.37	NB+NS	1.531 6
10	1.12	12.95	0.35	46.76	4.86	95.14	1.25	98.75	NB+NS	1.549 1
11	1.50	13.52	0.31	49.58	6.14	93.86	1.03	98.97	NB+NS	1.581 4
12	1.98	13.47	0.30	50.42	7.98	92.02	0.99	99.01	NB+NS	1.587 6
13	2.41	13.56	0.30	51.62	9.49	90.51	0.97	99.03	NB+NS	1.589 3
14,E3	2.82	13.57	0.30	52.13	10.98	89.02	0.95	99.05	NB+NS+KB	1.590 4
15,F	6.38	1.95	11.80	0.00	65.49	34.51	100.00	0.00	KS+Gla	1.131 5
16	6.82	2.21	9.66	5.58	64.52	35.48	74.26	25.74	KS+Gla	1.174 4
17	7.66	1.83	4.55	14.51	71.11	28.89	34.31	65.69	KS+Gla	1.311 3
18	8.72	1.90	2.56	20.24	73.01	26.99	17.39	82.61	KS+Gla	1.369 8
19	9.41	1.94	1.84	22.99	74.10	25.90	11.78	88.22	KS+Gla	1.544 2
20	11.68	2.08	1.46	28.77	76.80	23.20	7.81	92.19	KS+Gla	1.402 4
21,E1	12.25	2.11	1.30	30.30	77.40	22.60	6.65	93.35	KS+Gla+KB	1.386 5
22,D	2.64	9.60	23.26	0.00	13.99	86.01	100.00	0.00	NS+Gla	1.326 2
23	2.66	9.95	21.18	4.79	13.62	86.38	88.05	11.95	NS+Gla	1.372 3
24	3.47	7.66	11.86	13.99	21.07	78.93	58.57	41.43	NS+Gla	1.412 7
25	4.12	6.94	8.22	18.90	25.93	74.07	42.01	57.99	NS+Gla	1.457 1
26	5.10	7.67	6.13	26.92	28.17	71.83	27.50	72.50	NS+Gla	1.506 5
27	5.34	6.06	2.73	27.46	34.19	65.81	14.21	85.79	NS+Gla	1.535 7
28,E2	6.36	6.36	2.19	31.50	37.11	62.89	10.40	89.60	KB+NS+Gla	1.343 6
29,A	14.64	0.00	0.92	28.50	100.00	0.00	5.08	94.92	NS+KS	1.320 1
30	12.20	1.36	0.88	28.31	84.06	15.94	4.93	95.07	NS+KS	1.352 0
31	11.55	1.82	1.04	28.28	78.92	21.08	5.76	94.24	NS+KS	1.360 9
32	11.16	2.18	1.35	28.23	75.11	24.89	7.39	92.61	KB+Gla	1.373 1
33	9.57	3.36	1.64	28.57	62.70	37.30	8.72	91.28	KB+Gla	1.379 9
34	7.13	4.95	1.71	29.00	45.97	54.03	8.93	91.07	KB+Gla	1.395 2
35	5.78	5.78	2.00	28.63	37.10	62.90	10.43	89.57	KB+Gla	1.416 9
36	3.57	11.12	0.90	44.48	19.97	80.03	4.34	95.66	KB+NS	1.533 0
37	5.04	8.89	1.35	39.00	30.58	69.42	8.06	91.94	KB+NS	1.450 4

KB: KBr, NB: NaBr·2H₂O, KS: K₂SO₄, NS: Na₂SO₄, Gla: Na₂SO₄·3K₂SO₄; unit of J: mol/100 mol(K₂²⁺+Na₂²⁺).

3个无变量点组成。图1中,G点为复盐Na₂SO₄·3K₂SO₄的组成点,J(K₂²⁺)=75,J(Na₂²⁺)=25。
7条单变量曲线:曲线AE₁对应的平衡固相为KBr+K₂SO₄;曲线E₁E₂对应的平衡固相为KBr+Na₂SO₄·3K₂SO₄;曲线E₂E₃对应的平衡固相为KBr+Na₂SO₄;曲线BE₃对应的平衡固相为KBr+NaBr·

$2\text{H}_2\text{O}$; 曲线 CE_3 对应的平衡固相为 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 曲线 DE_2 对应的平衡固相为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; 曲线 FE_1 对应的平衡固相为 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 。

5 个结晶区: 结晶区 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{CE}_3\text{BC})$, 结晶区 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{CE}_3\text{E}_2\text{DC})$, 结晶区 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{AE}_1\text{FA})$, 结晶区 $\text{KBr}(\text{AE}_1\text{E}_2\text{E}_3\text{BA})$ 和结晶区 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4(\text{FE}_1\text{E}_2\text{DF})$ 。

3 个无变量点 E_1, E_2 和 E_3 : E_1 点对应的平衡固相为 $\text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 对应的平衡液相组成: $w(\text{K}^+) = 12.25\%$, $w(\text{Na}^+) = 2.11\%$, $w(\text{SO}_4^{2-}) = 1.30\%$, $w(\text{Br}^-) = 30.30\%$; E_2 点对应的平衡固相为 $\text{KBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 对应的平衡液相组成: $w(\text{K}^+) = 6.36\%$, $w(\text{Na}^+) = 6.36\%$, $w(\text{SO}_4^{2-}) = 2.19\%$, $w(\text{Br}^-) = 31.50\%$; E_3 点对应的平衡固相为 $\text{KBr} + \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, 对应的平衡液相组成: $w(\text{K}^+) = 2.82\%$, $w(\text{Na}^+) = 13.57\%$, $w(\text{SO}_4^{2-}) = 0.30\%$, $w(\text{Br}^-) = 52.13\%$ 。

由图 1 可知, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有最小结晶区 (CE_3BC), $\text{KBr}(\text{AE}_1\text{E}_2\text{E}_3\text{BA})$ 次之, 复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 有最大结晶区 ($\text{FE}_1\text{E}_2\text{DF}$)。最小的结晶区对应 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在该四元体系中有最大的溶解度; 对应最大结晶区的复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 在该四元体系中有最小溶解。也就是说, 复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 可以在比较宽的浓度范围析出。

用不等式表示 3 种盐所饱和的溶液组成, 若不等式最大的一项包含在两种固体盐的组成中, 则该点为相称共饱点, 反之, 为不相称共饱点^[14]。结合表 1 和图 1 可知, 3 个无变量点 E_1, E_2 和 E_3 处, Br^- 的含量均是最大, 由此可以判断出 E_3 为相称共饱点, E_1, E_2 为不相称共饱点。

由图 1 和表 1 中的实验数据可见, 溴化物对硫酸盐有较强的盐析作用。相平衡的实验研究结果表明, 在溴化钠和溴化钾存在体系中对其它盐类均有不同程度的盐析作用, 表现为其它盐类溶解度显著降低和结晶相区明显增大。溶液中的盐析、盐溶作用是溶液中各种组分之间微观离子相互作用的宏观外在表现, 通过半定量及定性的研究表明, 溶液中离子之间的静电作用是盐效应产生的主要原因^[16], 由此理论可以推断溴化物与水分子由于静电作用而具强烈缔合作用, 使溶液中自由水减少, 导致了盐析作用, 使其它盐的溶解度大幅降低。

图 2 是四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 水图。分析图 2 可知, 在 E_3 处水含量最小, 该无变量点 E_3 平衡固相为 $\text{KBr} + \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, 在该处

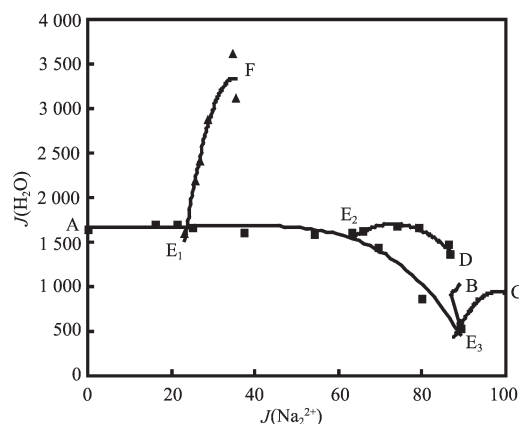


图 2 323 K 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 水图

Fig.2 Water content diagram of the quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 323 K

的密度值达到了最大 ($1.5904 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 由此也可以看出溴化盐在该四元体系中溶解度大; F 处水含量最大, 所对应的平衡固相 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 在该处的密度值最小 ($1.1315 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 所以该四元体系中硫酸盐的溶解度较小。

2.2 与同温度下四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 相平衡实验结果的比较

根据四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 的平衡数据^[14], 绘制的相应的相图, 如图 3。通过对比两个相图可知, (1) 二者形状相似: 相图均有 7 条单变量曲线, 5 个结晶区, 3 个共饱和点组成; 其中钾芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 均有最大结晶区, 在平衡液相中有最小溶解度; 卤化物均对应应有较小结晶区, 在平衡液相中有较大的溶解度。(2) 卤化物的结晶区面积大

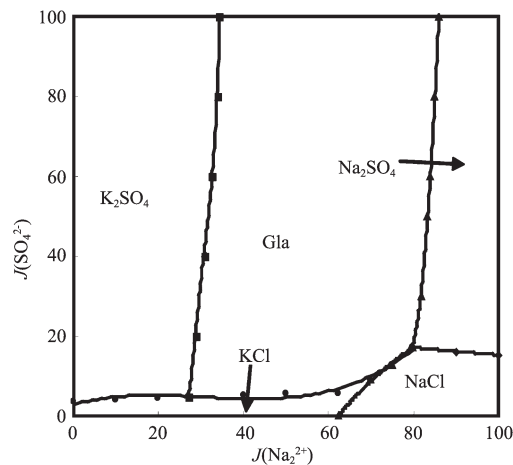


图 3 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 323 K 等温溶解度图^[14]

Fig.3 Solubility isotherms diagram of the quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 323 K

小有变化;NaBr·2H₂O 的结晶区面积小于 NaCl 的结晶区面积,而 KBr 的结晶区面积大于 KCl 的结晶区面积。这是由于 NaBr·2H₂O 在等温相同体系中的溶解度较 NaCl 的溶解度大。结合图 1、表 1 和图 2 可知,卤化物对硫酸盐有较强的盐析作用。

3 结 论

(1) 通过等温溶解平衡法获取了四元体系 Na⁺, K⁺/Br⁻, SO₄²⁻-H₂O 323 K 时的溶解度数据,并测定了相应液相的密度,绘制了相图。

(2) 研究发现该四元平衡体系中,有复盐 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 形成,其等温溶解度图由 3 个无变量点,7 条单变量曲线和 5 个结晶区组成。平衡固相为: NaBr·2H₂O、Na₂SO₄、K₂SO₄、KBr 和 Na₂SO₄·3K₂SO₄。

(3) NaBr·2H₂O 在该四元体系中有最大的溶解度,复盐 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 在该四元体系中有最小溶解度,即复盐 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 可以在比较宽的浓度范围析出,这对工业制取、提纯钾盐具有指导意义。

(4) 对比了等温条件下四元体系 Na⁺, K⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 相平衡结果。卤化物对硫酸盐有较强的盐析作用。

参考文献:

- [1] LIN Yao-Ting(林耀庭), HE Jin-Quan(何金权). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **2004**, **12**(4):1-8
- [2] LIN Yao-Ting(林耀庭), CAO Shan-Xing(曹善行). *Geol. Chin. (Zhongguo Dizhi)*, **2001**, **28**(7):47-49
- [3] LIN Yao-Ting(林耀庭). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **2000**, **2**(8):59-67
- [4] ZHANG Xiao(张晓). *Thesis for the Master's Degree of Chengdu Univ. Technol.* (成都理工大学硕士论文). **2010**.
- [5] TANG Zong-Xun(唐宗薰), ZHANG Feng-Xing(张逢星). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1993**, **1**(3):9-13
- [6] SANG Shi-Hua(桑世华), YIN Hui-An(殷辉安), NI Shi-Jun(倪师军), et al. *J. Chengdu Univ. Technol.: Sci. & Technol. (Chengdu Ligong Daxue Xuebao)*, **2006**, **33**(4):414-416
- [7] SANG Shi-Hua(桑世华), YU Hai-Yan(虞海燕). *Sea-Lake Salt Chem. Indu. (Haihuyan Yu Huagong)*, **2006**, **35**(2):4-8
- [8] SUN Ming-Liang(孙明亮), SANG Shi-Hua(桑世华), LI Heng(李恒), et al. *Chem. Eng. (Chin.) (Huaxue Gongcheng)*, **2010**, **38**(7):67-70
- [9] Pejbsha A D. *Handbook of Experimental Data of the Solubility of Multiple Salt Water System*, 2nd Ed., Leningrad: Chemistry Press, **1973**:323-325
- [10] WONG Yan-Bo(翁延博), WANG Yan-Fei(王彦飞), WANG Jing-Kang(王静康), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**, **21**(4):695-699
- [11] WONG Yan-Bo(翁延博), WANG Jing-Kang(王静康), YIN Qiu-Xiang(尹秋响). *Petrol. Chem. Technol. (Shiyou Huagong)*, **2007**, **36**(4):358-361
- [12] HAN Wei-Tian(韩蔚田), YANG Jing-Ming(杨景明), YANG Zhao(杨照), et al. *Chin. Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **1983**, **9**:550-553
- [13] ZENG Ying(曾英), HE Xue-Tao(何雪涛), YIN Hui-An(殷辉安). *Chinese J. Inorg. Chem (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(8):946-950
- [14] NIU Zi-De(牛自得), CHENG Fang-Qin(程芳琴). *The Phase Diagram of Salt Water System and Its Application* (水盐体系相图及其应用), Tianjin: Tianjin University Press, **2002**.
- [15] Institute of Qinghai Salt-Lake(中科院青海盐湖所). *Chinese Academy of Sciences. Analytical methods of brines and salts* (卤水和盐的分析方法). Beijing: Science and Technology Press, **1984**:75-78
- [16] HUANG Zi-Qing(黄子卿). *The Theory of Electrolyte Solutions* (电解质溶液理论导论). Beijing: Science Press, **1984**.