

• 研究论文 •

## 298.16 K $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系的相平衡研究

黄雪莉<sup>\*a,b</sup> 朱丽娟<sup>b</sup> 梁涛<sup>b</sup> 宋彭生<sup>c</sup>

(<sup>a</sup>大连理工大学化工学院 大连 116024)

(<sup>b</sup>新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

(<sup>c</sup>中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

**摘要** 采用等温溶解平衡法研究了五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  在 298.16 K、氯化钠饱和时各盐的溶解度和饱和溶液的物化性质(密度, 电导率)以及四元体系  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  的相平衡关系. 研究表明: 在 298.16 K, 氯化钠饱和时该五元体系溶解度相图由六个结晶区、九条单变量溶解度曲线和四个零变量点构成, 六个结晶区分别对应于  $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  和复盐  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ; 在 298.16 K 时, 该四元体系的相图由四个结晶区、五条单变量溶解度曲线和二个零变量点构成, 四个结晶区分别对应于  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**关键词** 五元水盐体系; 相平衡; 物化性质; 溶解度

## Study on the Phase Equilibrium for the Quinary System $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.16 K

HUANG, Xue-Li<sup>\*a,b</sup> ZHU, Li-Juan<sup>b</sup> LIANG, Tao<sup>b</sup> SONG, Peng-Sheng<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

(<sup>c</sup> Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

**Abstract** Solubilities of each salt in the system  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  saturated with NaCl and the system  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  were investigated by isothermal method at 298.16 K. The physico-chemical properties, such as densities and conductivities, of the corresponding solutions were determined too. The dry salt phase diagram of the system  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  saturated with NaCl consists of six crystallization regions ( $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  and  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ), nine univariant curves and four invariant points. The dry salt phase diagram of the system  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  consists of four crystallization regions ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}$ ), five univariant curves and two invariant points.

**Keywords** quinary system; phase equilibrium; physicochemical property; solubility

我国新疆罗布泊地区蕴藏着丰富的盐湖资源, 其中的硝酸盐矿, 是目前为止我国发现的唯一的天然硝酸盐资源, 包括固体矿和液体矿. 固体矿浸取液中主要含有  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$  等成分, 此体系已有较完整的相图数据<sup>[1,2]</sup>和较成熟的加工工艺; 液体矿主要含有

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$  等成分, 是一个复杂的六元体系, 目前尚未见到关于该卤水体系相平衡研究报道. 显然, 开展该卤水体系相平衡研究对该种类型卤水的成矿规律及化学行为的研究具有重要意义.

作者前期的研究<sup>[3,4]</sup>表明新疆硝酸盐液体矿在等温

\* E-mail: xuelih@263.net

Received June 6, 2006; revised November 15, 2006; accepted January 4, 2007.

国家自然科学基金(No. 20466003)资助项目.

及自然蒸发过程中, 氯化钠首先且始终饱和析出, 因此只需要研究 298.16 K 时 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系中氯化钠共饱的区域的相图即可满足指导工艺研究的需要. 要进行这些研究, 必须首先获得相应的次级子体系的溶解度数据. 这些次级子体系包括四个五元体系: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O; Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O. 其中第一个体系是经典的海水体系, 其平衡及介稳相图已被详细研究过<sup>[5,6]</sup>; 第二个体系即为上述罗布泊硝酸盐固体矿浸取液体系, 亦有相平衡数据<sup>[1,2]</sup>; 后两个体系目前尚未见相平衡关系的研究报道. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系包括三个含 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 的四元体系: Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O; Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O, 只有前两个有溶解度数据<sup>[6]</sup>.

本文采用等温溶解平衡法研究了 298.16 K 时 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系中氯化钠共饱的各盐的溶解平衡规律以及 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系相平衡关系, 获得了相图及相应平衡液相的密度、电导率等物化性质.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

实验所用试剂均为分析纯或基准纯试剂; 实验仪器包括超级恒温水浴(上海实验仪器厂, ±0.02 °C)、DDS-11F 型数字式电导仪(江苏江分电分析仪器有限公司, 精度 1/100)、电子分析天平(精度 1/10000)等.

### 1.2 实验方法

实验采用等温溶解平衡法<sup>[1]</sup>进行. 预试验表明本文体系平衡时间为 48 h, 平衡固相用物料衡算、偏光显微镜、体视显微镜、差热分析等确定, 并辅以 X 射线晶体衍射法.

### 1.3 化学分析方法<sup>[7]</sup>

Cl<sup>-</sup>—硝酸银容量法; Mg<sup>2+</sup>—EDTA 容量法; K<sup>+</sup>—四苯硼钠重量法; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—重铬酸钾氧化法; Na<sup>+</sup>—差减法, 以上分析方法的相对偏差均 < 0.4%.

### 1.4 平衡液相物化性质的测定

密度用称量瓶法测定, 电导率用 DDS-11F 型电导仪测定. 所有物化性质测定均在(298.16±0.1) K 条件下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 相平衡实验研究结果及讨论

#### 2.1.1 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 四元体系

实验研究结果见表 1 及图 1.

由表 1 和图 1 可见, 该四元体系 298.16 K 时相图含有四个结晶区、五条单变量溶解度曲线和两个零变量点. 此体系中未发现复盐区. 四个结晶区分别对应于平衡固相 NaNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 和 NaCl. 两个零变量点为 A, B 点, 平衡固相分别为 MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O+NaCl+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 及 NaCl+NaNO<sub>3</sub>+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O. B 是异组成零变量点, A 是同组成零变量点. 因篇幅关系在此不再画出该四元体系水图.

表 1 298.16 K Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系溶解度数据

Table 1 Solubilities of the system Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.16 K

No.	Composition of solution (g/100 g solution)			Janecke index [mol/mol (2Cl <sup>-</sup> +2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )]			Solid	Ref.
	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O		
1	0	8.056	25.57	0.6447	0	8.967	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	[6]
2	1.936	9.490	21.95	0.5694	0.2562	9.998	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	
3	5.681	12.44	18.59	0.4608	0.7183	10.08	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	
4	7.370	13.36	18.14	0.4370	0.9058	9.896	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	
5(B)	8.428	14.94	19.24	0.4241	0.9475	8.573	NaCl+NaNO <sub>3</sub> +Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
6	6.270	0	38.71	1	0.8262	9.339	NaNO <sub>3</sub> +Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	[6]
7	6.960	5.065	31.34	0.7796	0.8831	9.399	NaNO <sub>3</sub> +Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
8	7.179	7.148	28.96	0.6985	0.8831	9.116	NaNO <sub>3</sub> +Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
9	8.092	12.60	21.76	0.4967	0.9424	8.897	NaNO <sub>3</sub> +Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
10	9.049	26.59	0	0	0.9925	9.507	NaCl+MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	[6]
11	9.096	22.67	8.078	0.1692	0.9721	8.604	NaCl+MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
12(A)	9.041	18.75	15.21	0.3169	0.9607	8.072	NaCl+MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	
13	9.274	18.54	14.88	0.3146	1	8.338	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	[6]
14	9.193	18.35	15.64	0.3277	0.9824	8.148	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	

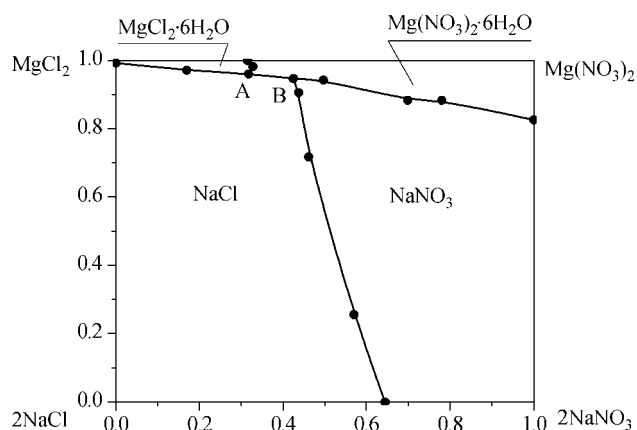


图1 298.16 K  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系干盐图

Figure 1 Dry salt diagram of  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  at 298.16 K

### 2.1.2 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 五元体系

相平衡关系研究结果见表2及图2~5.

图2为干盐相图,图3为局部放大图,图4,5分别为水图和氯图.

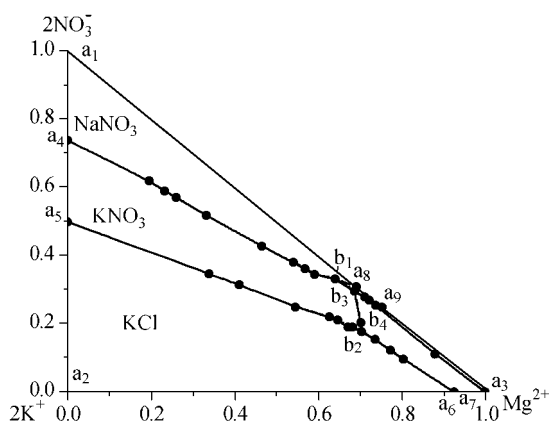


图2 298.16 K  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系干盐图

Figure 2 Phase diagram of  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  at 298.16 K

由表2和图2,3可见,该相图含有六个结晶区、九条单变量溶解度曲线和四个零变量点.此体系中存在一个复盐区.六个结晶区分别对应于平衡固相  $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$  ( $a_1$ - $a_4$ - $b_1$ - $a_8$ ),  $\text{KNO}_3 + \text{NaCl}$  ( $a_4$ - $a_5$ - $b_2$ - $b_3$ - $b_1$ ),  $\text{KCl} + \text{NaCl}$  ( $a_5$ - $a_2$ - $a_6$ - $b_2$ ),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  ( $a_8$ - $b_1$ - $b_3$ - $b_4$ - $a_9$ ),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  ( $a_9$ - $b_4$ - $a_7$ - $a_3$ )和复盐  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  ( $b_2$ - $a_6$ - $a_7$ - $b_4$ - $b_3$ ).

四个零变量点为  $b_1, b_2, b_3, b_4$  点的平衡固相分别为  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$

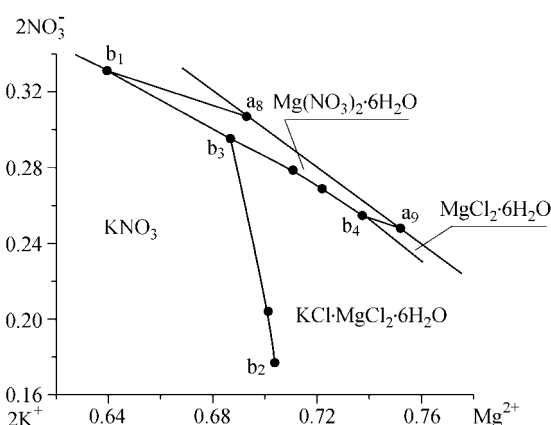


图3 图2的局部放大图

Figure 3 Enlarged partial diagram of Figure 2

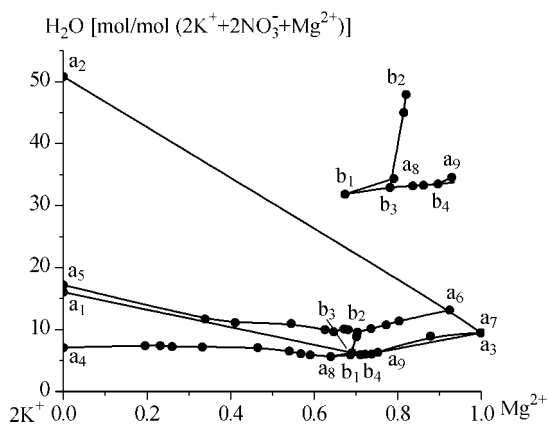


图4  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系 298.16 K 水图

Figure 4 Water diagram of  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  at 298.16 K

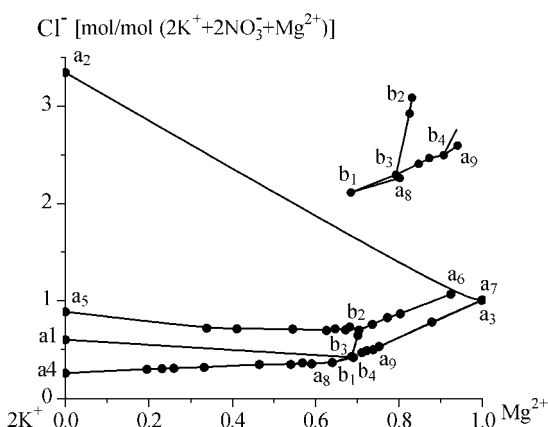


图5  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系 298.16 K 氯图

Figure 5 Chloride diagram of  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  at 298.16 K

表2 298.16 K Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系溶解度和平衡液相物化性质Table 2 Solubilities and physicochemical properties of the system Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.16 K

No.	Composition of solution (g/100 g solution)				Janecke index [mol/mol (2K <sup>+</sup> +2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +Mg <sup>2+</sup> )]					Solid phase	Density/ (kg·m <sup>-3</sup> )	Conductivity/(S·m <sup>-1</sup> )
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	2K <sup>+</sup>	2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	2Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O			
1(a <sub>1</sub> ) <sup>[6]</sup>	23.41	8.068	0	0	0	1	0	0.6028	16.06	A+G	—	—
2(a <sub>2</sub> ) <sup>[6]</sup>	0	17.70	5.842	0	1	0	0	3.342	50.83	C+G	—	—
3(a <sub>3</sub> ) <sup>[6]</sup>	0	26.86	0	9.110	0	0	1	1.011	9.457	F+G	—	—
4(a <sub>4</sub> ) <sup>[6]</sup>	31.33	6.327	6.979	0	0.2610	0.7390	0	0.2610	7.102	A+B+G	—	—
5(a <sub>5</sub> ) <sup>[6]</sup>	12.49	12.70	7.879	0	0.5001	0.4999	0	0.8890	16.17	B+C+G	—	—
6(a <sub>6</sub> ) <sup>[6]</sup>	0	22.01	1.726	6.521	0.0760	0	0.9240	1.0693	13.16	C+E+G	—	—
7(a <sub>7</sub> ) <sup>[6]</sup>	0	26.73	0.0629	9.080	0.0021	0	0.9979	1.0072	9.491	E+F+G	—	—
8(a <sub>8</sub> )	19.24	14.94	0	8.428	0.0000	0.3092	0.6908	0.4199	6.250	A+D+G	1.368	5.35
9(a <sub>9</sub> )	15.21	18.75	0	9.041	0.0000	0.2480	0.7520	0.5347	6.301	D+F+G	1.375	4.33
10	27.92	7.720	5.220	1.725	0.1840	0.6205	0.1956	0.3001	7.403	A+B+G	1.428	8.78
11	27.12	8.072	5.164	2.088	0.1782	0.5901	0.2318	0.3072	7.377	A+B+G	1.429	8.74
12	26.84	8.314	4.989	2.394	0.1685	0.5715	0.2601	0.3097	7.267	A+B+G	1.418	8.52
13	25.43	8.997	4.629	3.204	0.1495	0.5178	0.3328	0.3204	7.184	A+B+G	1.416	9.08
14	22.56	10.55	3.596	4.812	0.1080	0.4272	0.4648	0.3494	7.103	A+B+G	1.381	7.79
15	22.04	11.62	2.921	6.155	0.0798	0.3795	0.5407	0.3500	6.510	A+B+G	1.391	6.47
16	21.99	12.62	2.644	6.759	0.0691	0.3625	0.5684	0.3639	6.126	A+B+G	1.388	6.65
17	21.90	12.85	2.550	7.341	0.0638	0.3455	0.5908	0.3546	5.895	A+B+G	1.402	6.14
18(b <sub>1</sub> )	21.86	13.95	1.221	8.276	0.0293	0.3311	0.6395	0.3696	5.622	A+B+D+G	1.411	5.10
19	12.03	14.34	6.925	2.310	0.3156	0.3457	0.3387	0.7209	11.69	B+C+G	1.333	9.59
20	11.59	14.99	6.336	2.965	0.2733	0.3153	0.4114	0.7132	11.13	B+C+G	1.334	9.57
21	9.700	15.90	5.083	4.169	0.2065	0.2485	0.5449	0.7126	10.96	B+C+G	1.299	9.87
22	9.393	17.06	4.170	5.245	0.1547	0.2197	0.6257	0.6978	9.974	B+C+G	1.283	8.38
23	9.200	17.86	3.955	5.543	0.1434	0.2103	0.6464	0.7141	9.639	B+C+G	1.318	9.80
24	8.256	17.43	3.751	5.684	0.1377	0.1911	0.6712	0.7057	10.11	B+C+G	1.308	9.93
25	8.181	18.06	3.509	5.756	0.1291	0.1898	0.6812	0.7328	10.01	B+C+G	1.320	10.18
26(b <sub>2</sub> )	8.026	18.21	3.411	6.259	0.1192	0.1769	0.7038	0.7021	9.583	B+C+E+G	1.318	9.34
27	6.690	18.93	3.022	6.275	0.1102	0.1538	0.7360	0.7613	10.13	C+E+G	1.392	4.25
28	5.065	19.74	2.785	6.300	0.1061	0.1217	0.7722	0.8296	10.75	C+E+G	—	—
29	3.853	19.94	2.547	6.314	0.1007	0.09608	0.8032	0.8697	11.40	C+E+G	1.271	9.97
30(b <sub>3</sub> )	19.02	15.89	0.7260	8.672	0.0179	0.2953	0.6868	0.4315	5.896	B+D+E+G	1.398	3.29
31	17.75	17.13	0.4241	8.878	0.0106	0.2786	0.7109	0.4703	5.961	D+E+G	1.385	4.18
32	17.05	17.77	0.3670	8.978	0.0092	0.2688	0.7220	0.4900	5.989	D+E+G	1.393	4.25
33	9.809	17.80	2.870	6.610	0.0947	0.2040	0.7013	0.6476	8.865	B+E+G	1.324	8.50
34	5.421	21.98	0.3480	8.444	0.0113	0.1105	0.8782	0.7838	8.943	E+F+G	1.317	7.12
35(b <sub>4</sub> )	16.23	18.21	0.3214	9.212	0.0080	0.2547	0.7374	0.4998	6.028	D+E+F+G	1.403	4.58

上表第一列中, a<sub>1</sub>~a<sub>7</sub>点为文献[6]中的两盐及三盐共饱和点, b<sub>1</sub>~b<sub>4</sub>点为四盐共饱和点. 固相列中A为NaNO<sub>3</sub>, B为KNO<sub>3</sub>, C为KCl, D为Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, E为KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, F为MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, G为NaCl.

KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl. 九条单变量溶解度曲线分别为NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>+NaCl (a<sub>4</sub>→b<sub>1</sub>), NaNO<sub>3</sub>+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (a<sub>8</sub>→b<sub>1</sub>), KNO<sub>3</sub>+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (b<sub>1</sub>→b<sub>3</sub>), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (b<sub>3</sub>→b<sub>4</sub>), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (b<sub>4</sub>→a<sub>9</sub>), KNO<sub>3</sub>+KCl+NaCl (a<sub>5</sub>→b<sub>2</sub>), KNO<sub>3</sub>+KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (b<sub>2</sub>→b<sub>3</sub>), KCl+KCl·MgCl<sub>2</sub>·

6H<sub>2</sub>O+NaCl (a<sub>6</sub>→b<sub>2</sub>), KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaCl (a<sub>7</sub>→b<sub>4</sub>).

## 2.2 物化性质研究结果及讨论

为了研究溶液组成与物化性质的关系, 测定了五元体系中相应各点的密度、电导率等物化性质. 图6以图2中NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>+NaCl和KNO<sub>3</sub>+KCl+NaCl单变量线a<sub>4</sub>-b<sub>1</sub>和a<sub>5</sub>-b<sub>2</sub>为例, 分别绘制了曲线上相应点的平

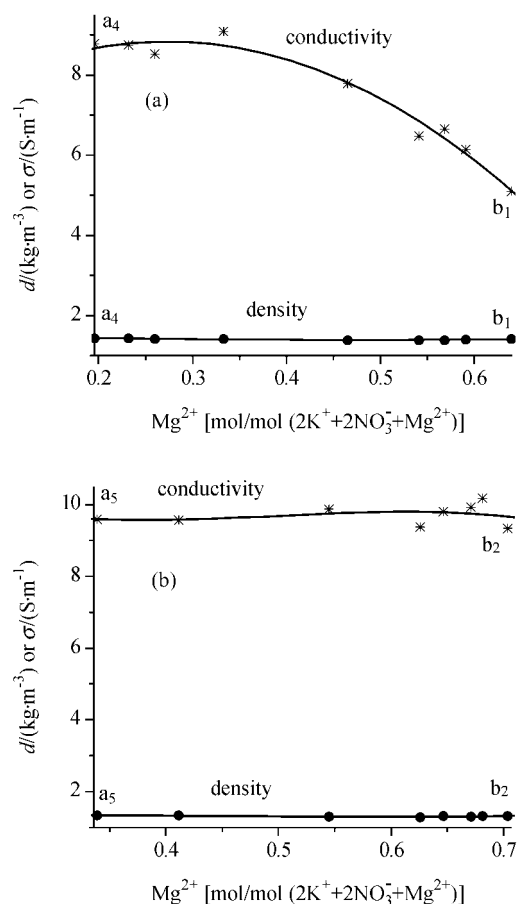


图6 五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  298.16 K 部分溶解度曲线上物化性质-组成图

Figure 6 Physicochemical property-composition diagram of equilibrium solution of the quinary system at 298.16 K

衡液相物化性质-组成图。

可以看出,随着溶液  $\text{Mg}^{2+}$  摩尔分数的增加,溶液的物化性质均呈规律性的变化:密度变化不大,电导率降低。

溶液密度与溶液的组成密切相关,由于硝酸盐和氯化镁的溶解度大,本体系的密度主要取决于二者的浓度。 $a_4-b_1$  和  $a_5-b_2$  单变量线上,硝酸盐均达到饱和,故而密度变化不大。

电导率与溶液的浓度、温度以及电解质的种类等诸多因素有关,对特定体系主要受溶液中单位体积离子数和离子间静电作用的影响。在较高浓度范围,离子间静电作用占主导作用。随着溶液中离子总浓度增加,离子间相互作用逐渐增强,致使离子的电迁移速度大大减小,导电能力减弱,电导率减小。 $a_4-b_1$  和  $a_5-b_2$  单变量线上电导率的变化正符合这个规律。

### 3 结论

通过研究得出以下结论:

(1) 298.16 K 时四元体系  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  相图中含有四个结晶区、五条单变量溶解度曲线和两个零变量点。此体系中未发现复盐区。

(2) 298.16 K, 氯化钠饱和时,五元体系  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  中有六个两盐结晶区、九条单变量溶解度曲线和四个零变量点,存在复盐  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 和  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系相比,两者共同存在  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  与  $\text{NaCl}$  的共饱区;和  $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  体系相比,两者均存在  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  与  $\text{NaCl}$  的共饱区。

(4) 平衡液相中密度变化不大,电导率值随液相组成变化而有较大的改变。

### References

- Su, Y.-G.; Lü, B.-L.; Wang, X.-R. *The Study on Phase Diagram of Inorganic Chemical Production (I): Theoretical Foundation*, Chemical Industry Press, Beijing, **1985**, pp. 223~257 (in Chinese). (苏裕光, 吕秉玲, 王向荣, 无机化工生产相图分析(一): 理论基础, 化学工业出版社, 北京, **1985**, pp. 223~257.)
- Li, Y.-W.; Han, W.-T. *Chin. Sci. Bull.* **1998**, *43*, 2089 (in Chinese). (李亚文, 韩蔚田, 科学通报, **1998**, *43*, 2089.)
- Huang, X.-L.; Zhang, J.-S.; Hu, Z.-Z.; Ma, F.-Y. *Industrial Minerals and Processing* **2004**, (8), 6 (in Chinese). (黄雪莉, 张建树, 胡子昭, 马风云, 化工矿物与加工, **2004**, (8), 6.)
- Huang, X.-L.; Zhang, J.-S.; Hu, Z.-Z.; Ma, F.-Y. *Industrial Minerals and Processing* **2004**, (10), 13 (in Chinese). (黄雪莉, 张建树, 胡子昭, 马风云, 化工矿物与加工, **2004**, (10), 13.)
- Jin, Z.-M.; Xiao, X.-Z.; Liang, S.-M. *Acta Chim. Sinica* **1980**, *38*, 313 (in Chinese). (金作美, 肖显志, 梁式梅, 化学学报, **1980**, *38*, 313.)
- Howard, S. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon Press, Pergamon, Oxford, New York, **1979**.
- Analytical Department of Qinghai Institute of Salt-lake, Chinese Academy of Sciences, *The Analyses of Brines and Salts*, Science Press, Beijing, **1988** (in Chinese). (中国科学院青海盐湖研究所分析室, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 北京, **1988**.)

(A0606067 CHENG, B.; DONG, H. Z.)