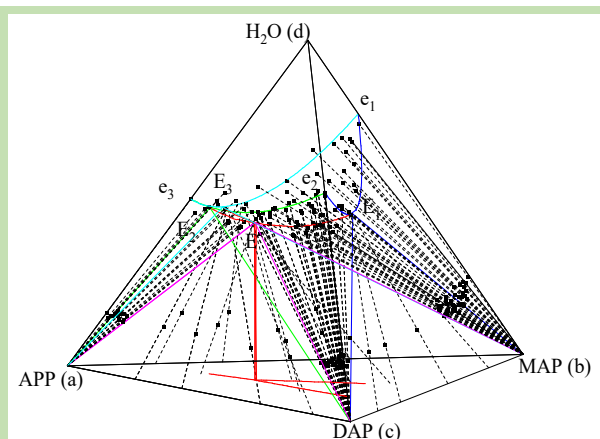


Experiment and calculation for phase equilibria in quaternary system of ammonium dihydrogen phosphate–diammonium hydrogen phosphate–ammonium polyphosphate–water

Xiaofu LÜ, Dehua XU, Zhiye ZHANG, Xinlong WANG*, Lin YANG

College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China

Abstract: Ammonium polyphosphate is widely used in water soluble fertilizer industry due to its excellent water solubility, slow-release property and chelation. However, ammonium polyphosphate is easily hydrolyzed into ammonium dihydrogen phosphate and diammonium hydrogen phosphate in storage, and the composition of its aqueous solution changes continuously. Its solubility decreases with decreasing polymerization rate, causing crystallization and precipitation in the storage solution, that increases the cost of transportation and application. The quaternary phase diagram of ammonium dihydrogen phosphate–diammonium hydrogen



phosphate–ammonium polyphosphate–water at 25 °C was established by using Schreinemaker wet slag method, and the mass distribution of each component in saturated liquid and wet slag phase was obtained by ion chromatography and mass conservation equation. The reasons of crystallization and precipitation of ammonium polyphosphate solution were explained, which was a guidance for storage and use of ammonium polyphosphate as a high efficiency water-soluble fertilizer. The polymerization degree of ammonium polyphosphate was diverse due to the variety of ammonium polyphosphate products produced by the manufacturers. There were different solution systems while the ammonium polyphosphate as a compound fertilizer raw materials, and it was time-consuming and laborious to obtain phase diagrams by experiments for each system. The calculation of water–salt phase diagram by mathematical model can save a lot of experimental work and provide the basis for the agricultural use of ammonium polyphosphate. In order to quickly obtain phase diagrams of other ammonium polyphosphate systems, local composition model of electrolyte solution was introduced to get solvent (salt)–salt interaction energy parameters of the experimental system. The phase diagram calculated by regression parameters was in good agreement with the experiment, and it can be used to predict the phase diagram of other ammonium polyphosphate systems.

Key words: solution; phase equilibrium; ammonium polyphosphate; electrolyte; calculate

收稿: 2020-02-10, 修回: 2020-04-07, 网络发表: 2020-05-19, Received: 2020-02-10, Revised: 2020-04-07, Published online: 2020-05-19
基金项目: “十三五”国家重点研发计划(编号: 2016YFD0200404)
作者简介: 吕孝福(1995-), 男, 四川省成都市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 1044740655@qq.com; 王辛龙, 通讯联系人, E-mail: wangxl@scu.edu.cn.

引用格式: 吕孝福, 许德华, 张志业, 等. 磷酸二氢铵–磷酸氢二铵–聚磷酸铵–水四元体系相平衡的实验与计算. 过程工程学报, 2021, 21(1): 64–70.
Lü X F, Xu D H, Zhang Z Y, et al. Experiment and calculation for phase equilibria in quaternary system of ammonium dihydrogen phosphate–diammonium hydrogen phosphate–ammonium polyphosphate–water (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(1): 64–70, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220042.

磷酸二氢铵-磷酸氢二铵-聚磷酸铵-水四元体系相平衡的实验与计算

吕孝福, 许德华, 张志业, 王辛龙*, 杨林

四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065

摘要: 利用 Schreinemaker 湿渣法, 通过离子色谱和质量守恒方程联立得到各组分在饱和液相和湿渣相中的分布, 从而得到 25 °C 下磷酸二氢铵-磷酸氢二铵-聚磷酸铵-水四元空间相图, 解释了聚磷酸铵水溶液结晶、沉淀的问题, 对聚磷酸铵作为高效水溶肥料使用、储存具有指导意义。同时为快速获得聚磷酸铵其他体系相图, 引入电解质溶液局部组成模型回归了实验体系的溶剂(盐)-盐相互作用能量参数, 通过回归参数计算所得的相图与实验相图吻合较好, 可用于其他聚磷酸铵体系相图的预测。

关键词: 水溶液; 相平衡; 聚磷酸铵; 电解质; 计算

中图分类号: TQ442.14

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)01-0064-07

1 前言

聚磷酸铵(APP)是一种缩聚磷酸盐, 根据其聚合度大小可以分为低聚、中聚和高聚 APP。低聚 APP 又称农用聚磷酸铵, 由于其出色的性能广泛应用于水溶肥行业^[1,2]。在 APP 液体肥的储存使用过程中, 会发生不同程度的结晶现象, 这是由于 APP 在储存过程中发生水解^[3,4], 导致长链 APP 断链形成磷酸二氢铵(MAP)和磷酸氢二铵(DAP), 聚合率下降, 溶解度降低, APP 体系的相图缺失在很大程度上限制了其在农业生产上的应用。

Jitka 等^[5]总结了一些关于聚磷酸铵溶解度的实验数据, 包括 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和水二元体系中的溶解规律, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和水二元体系中的溶解规律等; Farr 等^[6-8]给出了 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3\text{-H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}\text{-H}_2\text{O}$ 体系下的溶解度数据, 但由于年代久远, 数据缺失和不完善, 在实际使用中的价值非常有限。

由于聚磷酸铵产品多样, 各厂家生产的聚磷酸铵有不同的聚合度, 不同的肥料配方又有不同的体系, 对每一体系进行实验获得相图费时费力。通过数学模型计算水盐相图可省去大量实验工作, 并为 APP 的农业使用提供了依据。电解质溶液理论广泛用于水盐体系的溶解度和相图预测, 并已成功地计算了多个体系的相平衡数据^[9-11]。电解质溶液理论是 Debye-Huckel 于 1923 年建立的, 此后多位学者在 Debye-Huckel 模型的基础上加上一些经验项以适用更多的体系, 这些体系大都是强电解质低浓度的, 后来的电解质溶液模型将溶液中的作用力分成短程作用力和长程作用力。长程作用力采用

Debye-Huckel 或修正的 Debye-Huckel 公式表示, 短程作用力借用非电解质溶液理论中一些成功的模型表示, 这类电解质溶液模型适用于一些弱电解质及更高浓度的相图预测。其中基于局部组成的电解质溶液模型具有参数少、每个参数有明确物理意义的优点, 在二元或三元体系中通过数据回归方法获得, 并可用于预测多元电解质溶液的热力学性质^[12,13]。本工作以电解质溶液局部组成理论为研究基础, 通过 MAP-DAP-APP-H₂O 的三个子体系 MAP-DAP-H₂O, MAP-APP-H₂O 和 DAP-APP-H₂O 在 25 °C 下的相图实验数据回归, 建立了 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系的热力学计算模型, 并将实验结果与计算结果比较, 验证了电解质溶液局部组成模型在 MAP-DAP-APP-H₂O 体系中的适用性, 为更多 APP 体系的相图计算打下基础。

2 实验

2.1 材料与试剂

MAP 和 DAP(分析纯)购自成都科龙化工试剂厂, 聚磷酸铵由贵州川恒化工股份有限公司提供, 聚合度分布利用离子色谱分析, 如图 1 所示。清洗及制样均用去离子水。

2.2 实验设备与分析仪器

DFY-5L40 型低温恒温反应浴(温度精度 ± 0.1 K, 巩义市予华仪器有限责任公司), FA1104 型电子分析天平(精度 0.1 mg, 厦门欣锐仪器仪表有限公司), TD-4Z 型离心机(转速 0~4000 r/min, 四川蜀科仪器有限公司), ZYCGF-I-60L 型超纯水仪(四川卓越水处理设备有限公司), 250 mL 烧杯及 500 mL 夹套烧杯若干(成都大法玻

璃制品有限责任公司), ICS 600 型离子色谱仪(赛默飞世尔科技)。

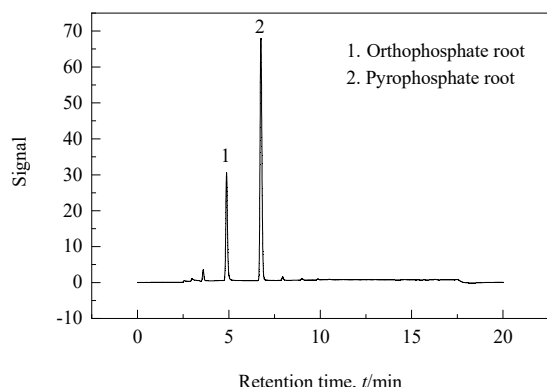


图 1 聚磷酸铵聚合度分布

Fig.1 Distribution of polymerization degree of ammonium polyphosphate

2.3 实验方法

25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系固液平衡的实验数据采用 Schreinemaker 湿渣法研究^[14-16], 四元成分在固液两相的分布用离子色谱的方法结合质量守恒计算得出。称量若干份 MAP-DAP-APP 的混合物, 使

APP 质量分数在 0~1 之间均有分布, 其中同一 APP 质量分数下准备多份 MAP:DAP 质量比为 0~∞的混合物, 分别加入适量去离子水, 使溶液过饱和, 在 25℃恒温水浴中搅拌 24h 使固相充分溶解, 离心分离、静置, 取 1 mL 上清液和 0.5 g 左右湿渣分别用离子色谱分析。分析结果结合质量守恒得到饱和液相和湿渣相中各组分的质量分数 w_{MAP} , w_{DAP} , w_{APP} 和 $w_{\text{H}_2\text{O}}$, 利用杠杆规则, 根据 MAP, DAP, APP 的质量比在 MAP-DAP-APP 三角形中找到对应点 M, 连接 M 与 H₂O 对应的点 W, 线段 MW 上长度比 $MS/SW=w_{\text{H}_2\text{O}}/(1-w_{\text{H}_2\text{O}})$ 的点 S 即为正四面体中对应的数据点, 连接所有数据点即可完成 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相图的绘制^[17]。

色谱法能够分离出混合物的阴离子并按停留时间出峰^[18,19], 该实验体系下色谱分出正磷酸根(峰 1)和焦磷酸根(峰 2)两个峰, 其面积与参与的各化合物质量分数成比例, 比例系数为 k , 即 k 值表示 1 g 溶液中每克化合物进样产生的峰面积。假设在 MAP, DAP, APP 的水溶液中, 三者的质量分数为 x, y, z , 水的质量分数为 t , 充分溶解后分离出质量为 m 的饱和溶液与质量为 n 的湿渣, 取质量为 ρ 的上清液和质量为 w 的湿渣分别用离子色谱分析, 联立色谱和质量守恒方程, 则有:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{\rho k_y}{2mk_x} \left(z - \frac{nP_{22}}{wk_2} - \frac{mP_{21}}{\rho k_2} \right) + x \frac{\rho}{m} \\ x_2 = \frac{wk_y}{2nk_x} \left(\frac{nP_{22}}{wk_2} + \frac{mP_{21}}{\rho k_2} - z \right) \\ y_1 = \left[y - \frac{n}{w} \frac{P_{12} - k_z \frac{P_{22}}{k_2}}{k_y} + \frac{1}{2} \left(\frac{nP_{22}}{wk_2} + \frac{mP_{21}}{\rho k_2} - z \right) \right] \frac{\rho}{m} \\ y_2 = \frac{P_{12} - k_z \frac{P_{22}}{k_2}}{k_y} - \frac{w}{2n} \left(\frac{nP_{22}}{wk_2} + \frac{mP_{21}}{\rho k_2} - z \right) \\ z_1 = \frac{P_{21}}{k_2} \\ z_2 = \frac{P_{22}}{k_2} \\ t_1 = \rho - \frac{P_{21}}{k_2} + \frac{\rho n}{mwk_y} \left(P_{12} - k_z \frac{P_{22}}{k_2} \right) - \frac{\rho}{2m} \left(1 + \frac{k_y}{k_x} \right) \left(z - k_2 - \frac{mP_{21}}{\rho k_2} \right) - \frac{\rho}{m} (x + y) \\ t_2 = \frac{w}{n} \left[t - m + \frac{mP_{21}}{\rho k_2} - \frac{n}{wk_y} \left(P_{12} - k_z \frac{P_{22}}{k_2} \right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_y}{k_x} \right) \left(z - \frac{nP_{22}}{wk_2} - \frac{mP_{21}}{\rho k_2} \right) + x + y \right] \end{array} \right. \quad (1)$$

该式即为组分 MAP, DAP, APP 和 H₂O 在饱和溶液与湿渣间的分配方程。式中 x, y, z, t 分别为 MAP, DAP, APP, H₂O 的质量分数, P_1, P_2 分别为正磷酸根和焦磷酸

根的离子色谱峰面积, 后置的下标 1, 2 表示上清液与湿渣, 如 x_1 为上清液中 MAP 的质量分数, P_{12} 为分析湿渣的正磷酸根峰面积。 k_x, k_y, k_z 分别为 1 g 溶液中每克 MAP,

DAP, APP 进样产生的正磷酸根峰面积, k_2 为 1 g 溶液中每克 APP 进样产生的焦磷酸根峰面积。

3 结果与讨论

3.1 相平衡基础数据与相图

根据 MAP, DAP 和 APP 的离子色谱分析结果, 计算可得 $k_x=0.6197$ g/g, $k_y=0.5437$ g/g, $k_z=0.1794$ g/g, $k_2=0.4267$ g/g。将实验数据代入式(1), 得到 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元相平衡各组分在饱和液相和湿渣相中的质量分布, 部分相平衡数据及平衡固相成分列于表 1, 并绘制四元相图(图 2)。

表 1 为 25℃下 MAP, DAP 和 APP 的饱和溶解度点, MAP-DAP, DAP-APP, APP-MAP 的二元共饱和点及 MAP-DAP-APP 的三元共饱和点, 表中 w_{MAP} , w_{DAP} , w_{APP} 分别表示 MAP, DAP 和 APP 的质量分数。

由 Schreinemaker 湿渣法的研究方法, 连接饱和液相和湿渣相的对应点, 延长至 MAP-DAP-APP 平面的交点即为平衡固相的成分。相图中, e_1, e_2, e_3 分别为 MAP, DAP, APP 在 25℃下的溶解度点, 以质量分数计分别为

0.2846, 0.4060 和 0.5318。已有报道^[20,21]显示, MAP 和 DAP 在 25℃的水中的溶解度分别为 0.288 和 0.41, 可认为实验方法是可靠的。相图有 3 个二元共饱和点及 1 个三元共饱和点, 总共分为 6 个结晶区和 1 个液相区, E_1, E_2, E_3 分别表示 MAP-DAP, DAP-APP, APP-MAP 在水中的共饱和点, 其组成分别为 E_1 : $w_{\text{MAP}}=0.1545$, $w_{\text{DAP}}=0.3305$, E_2 : $w_{\text{DAP}}=0.0660$, $w_{\text{APP}}=0.4695$, E_3 : $w_{\text{MAP}}=0.0960$, $w_{\text{APP}}=0.4637$ 。E 表示三相共饱和点, 组成成为 $w_{\text{MAP}}=0.1058$, $w_{\text{DAP}}=0.1098$, $w_{\text{APP}}=0.3590$ 。区域 $bE_1EE_3e_1$, $cE_2EE_1e_2$, $aE_3EE_2e_3$, $de_1e_2e_3$ 分别表示纯 MAP, DAP, APP 固相区和液相区, 区域 bcE_1E , caE_2E , abE_3E 分别表示 MAP-DAP, DAP-APP, APP-MAP 两相共存区, 区域 $abcE$ 为 MAP-DAP-APP 三相共存区, 四元 MAP-DAP-APP-H₂O 体系在 25℃下无复盐和水合盐存在。在溶液中, 随 APP 比例逐渐增加, MAP 和 DAP 的溶解度随之先增加后减少(图 2 中三个侧面曲线呈明显抛物线), 在三相共饱和点 E 处达最大, 而 E 非常靠近 ad, 即纯 APP 的水溶液, 这也解释了含 APP 的水溶肥存储过程中随着 APP 的降解, 短时间内溶解度增加, 而放置一段时间后溶解度下降, 析出 MAP 和 DAP 晶体。

表 1 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相平衡数据
Table 1 Experimental phase equilibrium data of MAP-DAP-APP-H₂O quaternary system at 25℃

Saturated liquid phase			Wet slag phase			Equilibrium solid phase
w_{MAP}	w_{DAP}	w_{APP}	w_{MAP}	w_{DAP}	w_{APP}	
0.2846	0	0	0.7792	0	0	MAP
0	0.4060	0	0	0.8160	0	DAP
0	0	0.5318	0	0	0.8520	APP
0.1545	0.3305	0	0.5470	0.2988	0	MAP+DAP
0	0.0660	0.4695	0	0.2232	0.5689	DAP+APP
0.0960	0	0.4637	0.2727	0	0.6372	MAP+APP
0.1058	0.1098	0.3590	0.2654	0.2022	0.4046	MAP+DAP+APP

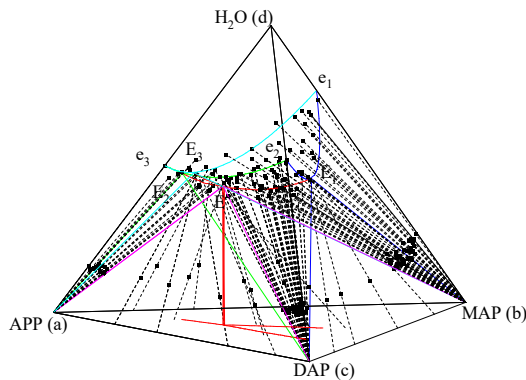


图 2 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元相图
Fig.2 MAP-DAP-APP-H₂O quaternary phase diagram at 25℃

3.2 电解质 NRTL 模型计算

Chen 等^[22]的 NRTL 模型作为广泛有效的一种局部组成模型使用的是有 Debye-Huckel 长程作用项和 NRTL 形式短程交互作用项的形式, 其超额 Gibbs 自由能和活度系数的表达式如式(2)和(3)所示, dh 和 lc 分别表示长程相互作用和短程相互作用, i 表示各阴阳离子。

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{E,dh}}{RT} + \frac{g^{E,lc}}{RT} \tag{2}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{dh} + \ln \gamma_i^{lc} \tag{3}$$

将原料 APP 作为纯净物 $(\text{NH}_4)_n\text{X}$ 处理, 在 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系中, 存在 NH_4^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , X^{n-} 等主要离子及 MAP, DAP, APP 三个结晶区。

将 MAP-DAP-H₂O, MAP-APP-H₂O, DAP-APP-H₂O 三个三元体系的实验数据代入电解质 NRTL 模型^[22], 得到 NH₄⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, Xⁿ⁻ 的活度系数 $\gamma(\text{NH}_4^+)$, $\gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, $\gamma(\text{HPO}_4^{2-})$, $\gamma(\text{X}^{n-})$ 。在 MAP, DAP, APP 的结晶区其溶度积 K_{sp} 为常数, 通过四元体系的各子体系实验数据回归, 使目标函数 $F = \sum_{i=1}^n (\ln K_{\text{sp}}^{\text{exp}} - \ln K_{\text{sp}_i}^{\text{cal}})^2$ 最小 (n 为实验点个数), 得到的溶剂(盐)-盐相互作用能量参数列于表 2。表中 σ 和 RMSE 分别为溶度积计算与实验的平均相对误差和均方根误差, n 为实验点个数, 上标 exp 和 cal 分别指实验值和代入拟合参数的溶度积计算值, 实验值取纯盐溶度积, 拟合误差主要来源于实验体系与 NRTL 模型关于电解质完全电离的假定的偏离。

由表 2 可知, 纯盐水溶液的电离程度较二元混合盐

更高, 且单盐方面, MAP 水溶液的电离程度较 APP 和 DAP 高。获得溶剂(盐)-盐相互作用能量参数后, 即可进行 25 °C 时 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相平衡计算, 计算流程见图 3。首先令 MAP 和 DAP 的浓度为零, 给定 APP 的含量初值, 通过模型计算各离子的活度系数, 从而得到 APP 的活度积, 与纯盐活度积比较; 改变 APP 的含量赋值, 重复计算, 直至活度积方程 $1 - K_{\text{sp}}^{\text{cal}}/K_{\text{sp}}^{\text{exp}} = 0$ 成立。此时的 APP 浓度即 APP 的溶解度。向其中加入 MAP 和 DAP, 继续上述过程, 得到一组 MAP 和 DAP 存在下的 APP 饱和溶解度数据。通过改变 MAP 和 DAP 的浓度可以得到一系列 APP 饱和点, 将这些点连起来即为 APP 的单盐饱和线, 同样方法可以得到 MAP 和 DAP 的单盐饱和线, 从而得到 25 °C 下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相平衡图。

表 2 25 °C 下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系溶剂(盐)-盐相互作用能量参数

Table 2 The solvent (salt)-salt interaction energy parameters of quaternary system MAP-DAP-APP-H₂O at 25 °C

System 1/2	τ_{12}	τ_{21}	σ	RMSE
MAP-DAP	-44.1847	-52.3937	0.0714	0.0034
MAP-APP	-50.2356	-51.2822	0.0505	0.0066
DAP-APP	-51.0273	-48.5526	0.0168	0.0022
MAP-H ₂ O	-48.7329	-49.1457	0.0014	0.0004
DAP-H ₂ O	-48.8102	-48.5720	0.0079	0.0032
APP-H ₂ O	-48.8832	-48.7999	0.0094	0.0050

Note: $\sigma = \sum_{i=1}^n |(\ln K_{\text{sp}}^{\text{exp}} - \ln K_{\text{sp}_i}^{\text{cal}}) / \ln K_{\text{sp}}^{\text{exp}}| / n$, $\text{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\ln K_{\text{sp}}^{\text{exp}} - \ln K_{\text{sp}_i}^{\text{cal}})^2 / n}$.

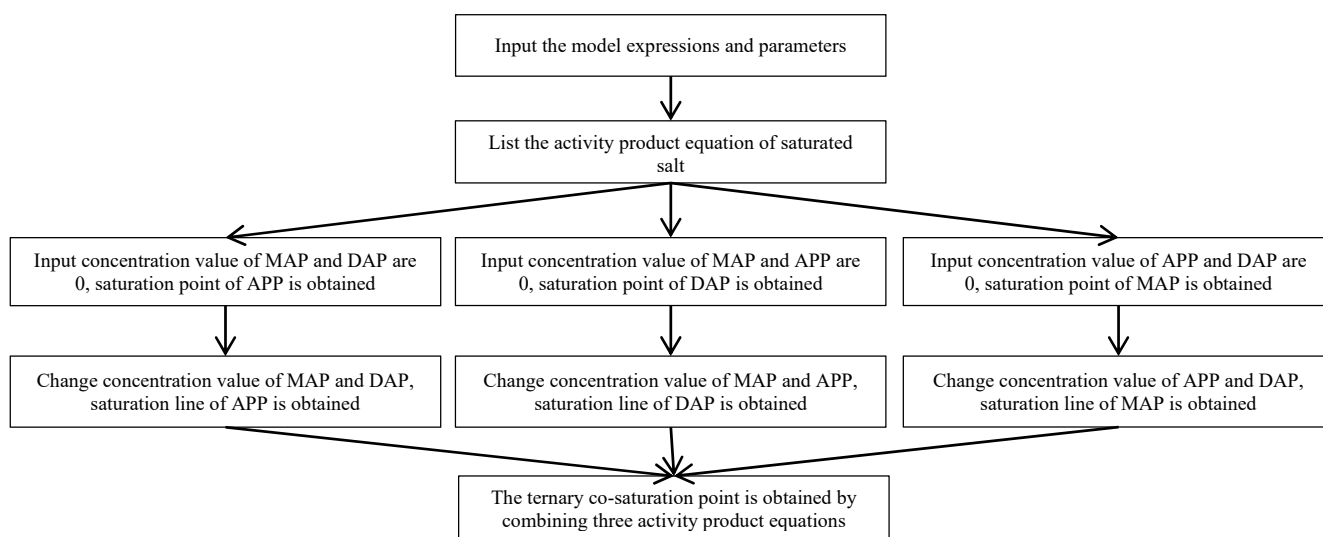
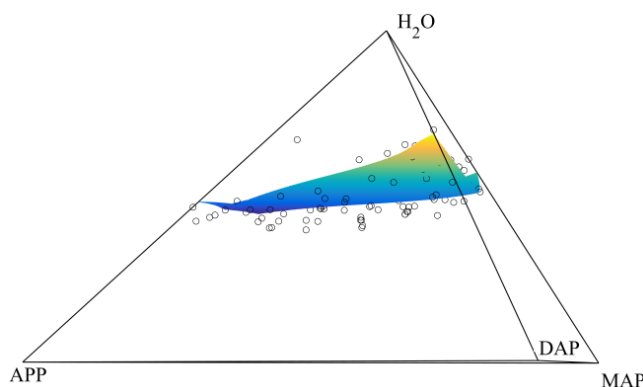
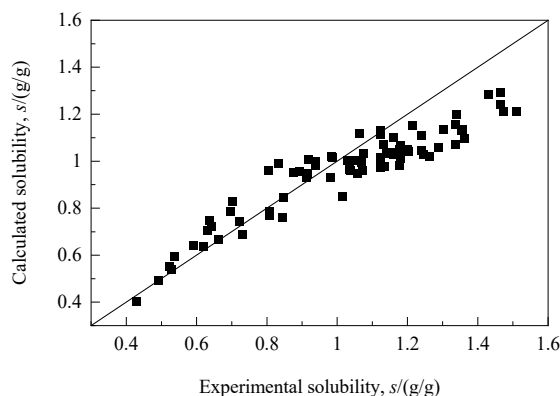


图 3 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相平衡计算流程图

Fig.3 Flow chart of phase equilibrium calculation for MAP-DAP-APP-H₂O quaternary system

通过模型计算得到的相图如图 4 所示, 图中的曲线为计算相平衡图, 散点是实验数据, 可见计算与实验结果大致符合, 二者的误差绘制于图 5。由图可知, 模型在溶解度低于 1.2 g/g H₂O 的情况下有较好的适应性,

相对误差均低于 10%, 误差主要来源于未考虑部分未电离分子对体系热力学性质的影响, 在更高浓度下未电离分子浓度增大使误差变大, 需要在高浓度范围重新回归拟合得到适应性更高的分段模型。

图 4 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元相图Fig.4 MAP-DAP-APP-H₂O quaternary phase diagram at 25℃图 5 25℃下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系溶解度Fig.5 Solubility of MAP-DAP-APP-H₂O quaternary system at 25℃

4 结 论

利用 Schreinemaker 湿渣法研究了 25℃ 下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元体系相平衡并绘制了四面体相图, 结合 NRTL 模型回归得到了实验体系各三元子体系的溶剂(盐)-盐相互作用能量参数, 并对实验相图进行计算, 得到以下结论:

(1) 25℃ 下, MAP, DAP, APP 的溶解度以质量分数计分别为 0.2846, 0.4060 和 0.5318, 与文献报道相近。相图有 3 个二元共饱和点及 1 个三元共饱和点, 总共分为 6 个结晶区和 1 个液相区, 不形成复盐和水合盐。

(2) 在 APP 水溶液中, 随 APP 质量分数逐渐增加, MAP 和 DAP 的溶解度随之先增加后减少, 在三相共饱和点处达到最大, 解释了含 APP 的水溶肥存储过程中随 APP 的降解, 短时间内溶解度增加, 放置一段时间后溶解度下降, 析出 MAP 和 DAP 晶体的现象。

(3) 利用 NRTL 模型得到的溶剂(盐)-盐相互作用能量参数, 计算了 25℃ 下 MAP-DAP-APP-H₂O 四元相图, 计算结果与实验数据在溶解度低于 1.2 g/g H₂O 时吻合较好, 更高浓度下还需进一步回归获得更精确的分段模型。

参考文献

- [1] Shi J S, Zhang Y C, Wang L Y, et al. Effects of soluble ammonium polyphosphate fertilizer on yield, quality and phosphorous uptake of tomato in a plastic greenhouse [J]. Acta Agriculturae Boreali-Sinica, 2016, 31(S1): 36-40.
- [2] Ghosh G K, Sarkar A K. Ammonium polyphosphates as potent source of phosphorus for crops [J]. Fertiliser News, 2000, 45(11): 43-50, 53-55.
- [3] 王蕾, 龚林, 邓兰生, 等. 不同温度和 PH 对聚磷酸铵水解的影响 [J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(12): 8-11.
- [4] 印华亮. 农用聚磷酸铵的研发及应用 [J]. 磷肥与复肥, 2018, 33(8): 17-18.
- [5] Jitka E, Thedford P D. Solubility data series 66-ammonium phosphates [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998, 27(6): 1290-1292.
- [6] Farr T D, Williard J W, Hatfield J D, et al. Solubility and hydrolysis in system NH₃-H₆P₄O₁₃-H₂O [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1972, 17(3): 313-317.
- [7] Farr T D, Fleming J D. System ammonia-pyrophosphoric acid-water at 0 and 25℃ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1965, 10(1): 20-21.
- [8] Farr T D, Williard J W, Data E. Solubility in the system NH₃-H₃PO₄-H₄P₂O₇-H₃P₃O₁₀-H₂O at 0℃ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1969, 14(3): 367-368.
- [9] 赵志强, 陈缘博, 易勇. 基于 Pitzer 模型的复合盐水完井液低温相平衡计算 [J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(2): 126-130.
- [10] 代亚萍. 含锂卤水体系热力学与固液相平衡研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 17-50.
- [11] Dai Y P. Research on thermodynamic and solid-liquid equilibrium of lithium brine system [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2018: 17-50.
- [12] Yao M H, Li W L, Shi P, et al. Solid-liquid phase equilibrium and thermodynamic analysis of N,N'-diethylthiourea in different solvent systems [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(12): 6031-6040.
- [13] 张建. 电解质溶液局部组成模型在盐-水体系中的应用 [D]. 新疆: 新疆大学, 2008: 30-41.
- [14] Zhang J. The application of local composition model in electrolyte solution for salt-water system [D]. Xinjiang: Xinjiang University,

Wang L, Gong L, Deng L S, et al. Effects of temperature and pH on hydrolysis of ammonium polyphosphate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(12): 8-11.

- 2008: 30–41.
- [13] Ashassi-Sorkhabi H, Kazempour A. Comparative evaluation of six electrolyte local composition activity coefficient models applied to binary aqueous solutions of ionic liquids [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, 46(7): 1490–1500.
- [14] 谢萍, 李军, 陈亮. 磷酸脲生产中的相平衡研究 [J]. *磷肥与复肥*, 2006, 21(3): 15–16, 31.
- Xie P, Li J, Chen L. Research on the phase equilibrium in the production of urea phosphate [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer* 2006, 21(3): 15–16, 31.
- [15] Yang Z P, Li J, Luo J H, et al. Solid–liquid phase equilibrium for the ternary system urea phosphat–ammonium dihydrogen phosphate–water at 25 and 55°C [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 335: 60–63.
- [16] Yang L, Li D, Li Y P, et al. Solubility measurement and thermodynamic modeling of solid–liquid equilibria in quaternary system NaCl–CaCl₂–SrCl₂–H₂O at 323.15 K [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 136: 8–15.
- [17] Wei N, Shang Z R, Ma Y M, et al. Experimental determination and prediction of the solubility of alpha-(trichloromethyl) benzyl acetate in monosolvents and binary mixed solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 294: 1–16.
- [18] 黄奕涛, 文雪姬. 离子色谱法同时测定水中 6 种阴离子 [J]. *华南预防医学*, 2019, 45(4): 389–391.
- Huang Y T, Wen X J. Simultaneous determination of 6 anions in water by ion chromatography [J]. *South China Journal of Preventive Medicine*, 2019, 45(4): 389–391.
- [19] 李盼盼, 王冉, 左利民, 等. 离子色谱法测定复方氨基酸(15)双肽(2)注射液中柠檬酸含量 [J]. *药物分析杂志*, 2018, 38(12): 2175–2179.
- Li P P, Wang R, Zuo L M, et al. Determination of citric acid in compound amino acid(15) peptide(2) injection by ion chromatography [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2018, 38(12): 2175–2179.
- [20] Haynes W M, David R L, Thomas J B. *CRC handbook of chemistry and physics* [M]. 95th Ed. Rotterdam: CRC Press, 2016: 193–194.
- [21] Beker B. Solubility of some ammonium, copper, iron, potassium, and zinc salts in formamide [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1970, 15(1): 31–32.
- [22] Chen C C, Britt H I, Boston J F, et al. Local composition model for excess gibbs energy of electrolyte systems [J]. *AIChE Journal*, 1982, 28(4): 588–596.