



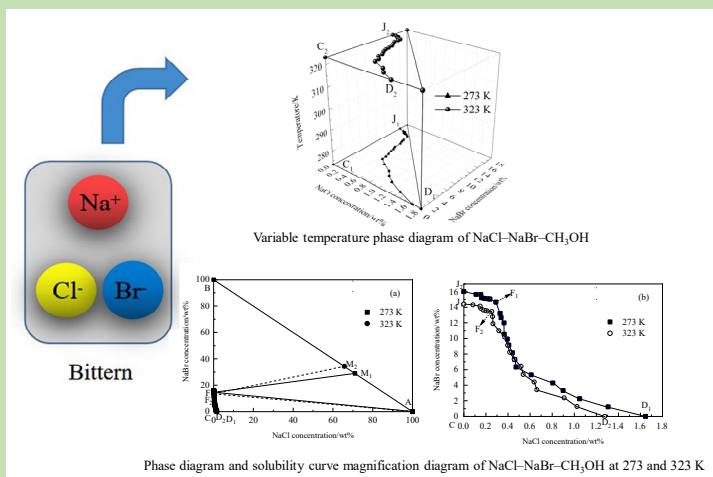
## Study on phase equilibrium of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 K and 323 K and its application

Yao WU<sup>1,2</sup>, Yun LI<sup>1,2</sup>, Hongfei GUO<sup>1,2</sup>, Xiuwu LIU<sup>1,2</sup>, Xueqing CHEN<sup>1,2</sup>, Jilin CAO<sup>1,2\*</sup>

1. College of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

2. Hebei Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, Tianjin 300130, China

**Abstract:** In order to separate sodium chloride and sodium bromide from the solid solution Na(Cl,Br) crystallized from bittern, the isothermal solubility data of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 and 323 K was measured by isothermal solution equilibrium method, and the solid phase points were determined according to the measured liquid phase points and wet slag phase points, from which the phase diagrams at two temperatures were obtained. The results showed that the phase diagram characteristics of the ternary system were similar at 273 and 323 K. There was only one invariant point and two univariant curves, and there were three solid-phase crystallization regions: NaCl pure salt crystallization region, the co-crystallization zone of NaCl and Na(Cl,Br) solid solution and Na(Cl,Br) solid solution crystallization region.



This was different from the phase diagram of NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O system, which only had the crystallization region of solid solution. The liquid composition of the invariant point at 273 K was 0.2904wt% NaCl, 14.66wt% NaBr and the liquid composition of the invariant point at 323 K was 0.2529wt% NaCl, 13.45wt% NaBr. The mass fraction of NaBr at the boundary of the solid solution crystallization region at 273 and 323 K was 28.93% and 34.28%, respectively. The solubility of NaBr in anhydrous methanol was much higher than that of NaCl, which indicated that NaBr had a strong salting-out effect on NaCl, and the solubility of these two solutes in methanol at 273 K was higher than that at 323 K, which was opposite to that in aqueous solution. According to the phase diagrams of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH system at 273 and 323 K and NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O system at 298 K, the process for the separation of sodium chloride and sodium bromide was designed. Not only the pure salt of NaCl was obtained, but also solid solution with extremely high NaBr content was obtained. And the mass fraction of NaBr in the separated solid solution was 98.06% and 98.15%, respectively.

**Key words:** bittern; phase equilibria; Na(Cl,Br) solid solution; methanol; solubility; separation

收稿: 2020-03-11, 修回: 2020-05-09, 网络发表: 2020-06-03, Received: 2020-03-11, Revised: 2020-05-09, Published online: 2020-06-03  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21576066); 河北省自然科学基金资助项目(编号: B2017202268)  
作者简介: 吴耀(1993–), 男, 河北省石家庄市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 2814160470@qq.com; 曹吉林, 通讯联系人, E-mail: caojilin@eyou.com.

**引用格式:** 吴耀, 李雲, 郭宏飞, 等. 273 K 及 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相平衡研究及其应用. 过程工程学报, 2021, 21(3): 286–297.  
Wu Y, Li Y, Guo H F, et al. Study on phase equilibrium of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 K and 323 K and its application (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(3): 286–297, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220084.

# 273 K 及 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相平衡研究及其应用

吴耀<sup>1,2</sup>, 李雲<sup>1,2</sup>, 郭宏飞<sup>1,2</sup>, 刘秀伍<sup>1,2</sup>, 陈学青<sup>1,2</sup>, 曹吉林<sup>1,2\*</sup>

1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130

2. 河北省绿色化工与高校节能重点实验室, 天津 300130

**摘 要:** 为了对苦卤结晶析出的 Na(Cl,Br)固溶体中氯化钠组分和溴化钠组分进行分离, 测定了 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系在 273 及 323 K 温度时的溶解度数据, 根据测得的液相点和湿渣相点确定了对应的固相点, 由此绘制出了两个温度下的相图。结果显示, 273 及 323 K 温度下该三元体系的相图特征相似, 均只有一个共饱点、两条饱和溶解度曲线, 对应的固相结晶区有三个: NaCl 纯盐结晶区、NaCl 和 Na(Cl,Br)固溶体共结晶区、Na(Cl,Br)固溶体结晶区。NaBr 在无水甲醇中溶解度的增大导致 NaCl 溶解度大幅减小, 说明 NaBr 对 NaCl 产生了较强的盐析效应, 273 K 时两种溶质在甲醇中的溶解度均比 323 K 时的溶解度大。依据 273 和 323 K 的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系相图及 298 K 的 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 体系相图设计了分离 Na(Cl,Br)固溶体中氯化钠和溴化钠的工艺。

**关键词:** 苦卤; 相平衡; Na(Cl,Br)固溶体; 甲醇; 溶解度; 分离

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)03-0286-12

## 1 前 言

溴被称为“海洋元素”, 地球上 99% 的溴蕴藏在海水中。作为一种基础化工原料, 溴被广泛应用于阻燃剂、灭火剂、感光材料、医药、石油开采等行业<sup>[1-6]</sup>。国内外海水提溴技术经几十年的发展已取得了长足进步, 最成熟技术是空气吹出法, 基本原理是用氯气将卤水中的溴离子氧化为溴单质, 再通入压缩空气将溴单质吹出得到初级产品<sup>[7,8]</sup>。该方法具有对原料适应性强、易于自动化控制的优点, 但存在产品收率不高、生产设备庞大、能耗高、不利于分散卤水资源的利用等诸多限制<sup>[9]</sup>。因此充分利用海洋资源和盐湖卤水探索提溴新技术具有重要的现实意义。

苦卤是海水制盐后的副产物, 含大量 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 等无机盐类离子。白雪等<sup>[10]</sup>用苦卤与工业液碱水热反应合成碱式硫酸镁晶须, 使提镁后的苦卤简化为 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O 四元体系。相平衡和化学模型研究是开发利用苦卤中矿产资源的理论基础。开展氯、溴共存体系的相平衡研究有助于发现苦卤中溴的蒸发富集规律<sup>[11]</sup>。由于 Cl<sup>-</sup> 与 Br<sup>-</sup> 离子半径相近, 二者差别率仅为 8%<sup>[12]</sup>, 从溶液中浓缩盐类析出时, 极易形成固溶体。因此, 对氯、溴共存的水溶液体系若直接采用传统的蒸发结晶方法不能得到单盐<sup>[13-15]</sup>。若能将 Na(Cl,Br) 或 K(Cl,Br) 固溶体中的 NaCl 与 NaBr 或 KCl 与 KBr 分

离, 则很容易经过反应得到单质溴素产品, 由此可开发出海水提溴新技术。

NaCl 与 NaBr 晶体同属立方晶系结构, 针对其形成的固溶体 Na(Cl,Br) 中 NaCl 与 NaBr 的分离, 翁延博<sup>[16]</sup>测定了 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 三元体系在 298, 313, 333 K 下的溶解度数据并绘制了相图, 结果显示 298 和 313 K 条件下, 该体系存在 Na(Cl,Br) 和 Na(Cl,Br)·2H<sub>2</sub>O 两个固溶体结晶区; 333 K 下只有 Na(Cl,Br) 一个固溶体结晶区。针对固溶体 K(Cl,Br) 中 KCl 与 KBr 的分离, 胡永霞等<sup>[17]</sup>研究了 373 K 下 KCl–KBr–H<sub>2</sub>O 体系的相平衡, 结果显示只有一个固溶体结晶区 K(Cl,Br)。崔瑞芝等<sup>[18]</sup>研究了四元体系 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O 在 348 K 温度下的相平衡关系, 结果表明体系依然属于固溶体型, 相图中有两个平衡固相区, 平衡固相分别为 Na(Cl,Br) 和 K(Cl,Br)。因此直接采用蒸发结晶的方法无法从 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 或 KCl–KBr–H<sub>2</sub>O 体系中获得纯的单盐。而上述学者研究的都是以水作为溶剂的体系, 并未涉及到与有机溶剂相关的体系。国内外针对盐溶解于有机溶剂构成的体系相平衡研究的报道很少, 且大部分都是单一溶质体系<sup>[19-23]</sup>。Pinho 等<sup>[24]</sup>测定了多个温度下 NaCl 单盐和 NaBr 单盐在甲醇中的溶解度, 结果显示二者相差很大, 后者的溶解度约为前者的 10 倍。由此可推测, Na(Cl,Br) 固溶体溶于甲醇中形成的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系结晶析盐规律完全不同于 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 体系,

可能有利于 Na(Cl,Br)固溶体中 NaCl 与 NaBr 分离。目前,还没有 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系溶解度数据的文献报道。鉴于此,本工作对 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系在 273 和 323 K 的相平衡进行了研究,对 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系在较高温度和较低温度条件下的相图进行了对比,判断该体系对温度变化的敏感性,补充了 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系的相平衡数据,加深了对 NaCl–NaBr 共存体系结晶析盐规律的认知,并在理论上为分离 Na(Cl,Br)固溶体提供了思路,有助于实现苦卤中氯、溴资源的高效利用。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

NaCl, NaBr 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(天津市光复科技发展有限公司),无水甲醇、KI 和 NaClO(天津市风船化学试剂科技有限公司),AgNO<sub>3</sub>(天津金海华兴科技发展有限公司),HCOONa(天津百伦斯生物技术有限公司),H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(北京化工厂),Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(天津市化学试剂三厂),本实验所用试剂纯度均为分析纯,不需要进行二次纯化。实验用水为二次蒸馏水,电导率小于 5 μS/cm

### 2.2 仪器与设备

BS124S 电子天平(中国北京赛多利斯仪器系统有限公司),SYC 超级恒温水槽和 DFY-10/20 低温恒温反应浴(中国巩义市京华仪器有限责任公司),D8FOCUS 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker AXS 公司)。

### 2.3 实验方法

采用等温溶解平衡法<sup>[25]</sup>进行相平衡研究。向干燥洁净的试管中加入一定质量的 NaCl,NaBr 和无水甲醇,密封好后立刻将试管置于低温恒温反应浴(273±0.1 K)或超级恒温水槽(323±0.1 K)中搅拌。待体系达溶解平衡状态时,将试管从搅拌装置中取下并在水槽中直立静置 10 min,使上层清液与平衡固相明显分层,且液相十分澄清。在静置过程中试管液面应始终处于水槽液面以下,以保证体系温度始终处于 273 或 323 K 环境中。用胶头滴管吸取少量上层清液于称量瓶中称重,迅速定容至 250 mL 容量瓶中。试管剩余料液用干燥洁净药匙从试管底部取出部分湿固体称量后,迅速定容至 250 mL 容量瓶中,然后分别测定液相和湿固相中的离子组成。最后将试管中余下固体置于滤纸上自然晾干后研成粉末,用 XRD 分析其晶体组成。

### 2.4 分析方法

Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>离子的总量用银量法<sup>[26]</sup>测定;Br<sup>-</sup>含量采用

碘量法<sup>[27–30]</sup>测定,Cl<sup>-</sup>含量采用差减法计算得出,即用 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>离子的总量减去 Br<sup>-</sup>含量。平衡固相用湿渣法确定,并辅以 X 射线粉末衍射的手段鉴定其晶体组成,Cu 靶(Kα 射线,λ=0.15406 nm),管电压 40 KV,管电流 40 mA,硅粉为内标,扫描速度 12°/min,扫描范围 2θ=5°~90°。由于取样过程的不确定性和对滴定终点颜色判断的细微偏差,本实验测量数据的误差不超过 2%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 平衡时间的确定

在不同试管中加入相同质量的 NaCl, NaBr 和 CH<sub>3</sub>OH,分别浸入 273 和 323 K 水浴中搅拌,每隔一段时间取液相测定其 Cl<sup>-</sup>和 Br<sup>-</sup>含量。当两种离子质量百分含量保持不变时即说明体系达溶解平衡状态。具体测定结果如表 1 和 2 所示。由表 1 可知,273 K 下体系搅拌时间为 48 h 时,与 38 h 的测定结果相比误差均在 1%以内,说明 38 h 已达到溶解平衡状态,因此 273 K 下,搅拌 38 h 足以使 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系达到相平衡。由表 2 可知,323 K 下该三元体系搅拌 6 h 的测定结果相对搅拌 8 h 及 10 h,相对误差均小于 0.5%。因此 323 K 条件下,搅拌 6 h 足以使 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系达相平衡。综上,273 及 323 K 条件下,NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的相平衡时间分别为 38 和 6 h。

表 1 273 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相平衡时间的测定结果

Time/h	Experimental value/wt%		Relative error from the previous measurement/%	
	NaCl	NaBr	NaCl	NaBr
10	0.3225	12.17	–	–
24	0.3368	12.55	4.434	3.122
38	0.3375	12.67	0.2078	0.9562
48	0.3354	12.62	–0.6222	–0.3946

表 2 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相平衡时间的测定结果

Time/h	Experimental value/wt%		Relative error from the previous measurement/%	
	NaCl	NaBr	NaCl	NaBr
6	0.3714	10.18	–	–
8	0.3705	10.20	–0.2423	0.1965
10	0.3709	10.15	0.1080	–0.4902

3.2 溶解度数据及相图

3.2.1 273 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的溶解度数据及相图

依据等温溶解平衡法测定 273 K 时的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的溶解度数据如表 3 所示。根据表 3 中的数据绘制的相图和溶解度曲线放大图如图 1 所示。

图 1 中的 M<sub>1</sub> 是固相组成为 71.07wt% NaCl, 28.93wt% NaBr 的固相点, N<sub>1</sub> 是固相组成为 88.68wt% NaCl, 11.32wt% NaBr 的固相点。由图 1 可以看出, 273 K 条件下, NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的相图中包含一个共饱点 F<sub>1</sub>, 两条溶解度曲线: D<sub>1</sub>F<sub>1</sub> 与 F<sub>1</sub>J<sub>1</sub>, 三个结晶区: A<sub>1</sub>D<sub>1</sub>F<sub>1</sub> 为 NaCl 结晶区, A<sub>1</sub>F<sub>1</sub>M<sub>1</sub> 为 NaCl, Na(Cl,Br)固溶

表 3 273 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的溶解度数据  
Table 3 Solubility data of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 K

Points in phase diagram	Composition of liquid phase/wt%			Composition of wet solid phase/wt%			Composition of solid phase/wt%		Equilibrium solid phase
	NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	NaCl	NaBr	
D <sub>1</sub>	1.645	0	98.35	100	0	0	100	0	NaCl
	1.307	1.215	97.47	95.95	Very little	–	100	0	NaCl
	1.049	2.261	96.69	96.27	0.0701	3.659	100	0	NaCl
	0.8994	3.313	95.78	97.78	0.1123	2.107	100	0	NaCl
	0.8060	4.285	94.90	98.27	0.1004	1.629	100	0	NaCl
	0.6100	5.332	94.05	96.26	0.1867	3.553	100	0	NaCl
	0.4737	6.339	93.18	96.77	0.2287	3.001	100	0	NaCl
	0.4622	7.288	92.24	97.36	0.2340	2.406	100	0	NaCl
	0.4397	8.164	91.39	95.34	0.4082	4.251	100	0	NaCl
	0.4077	9.155	90.43	94.86	0.4841	4.655	100	0	NaCl
	0.3928	9.918	89.68	95.33	0.4928	4.177	100	0	NaCl
	0.3659	10.55	89.08	95.77	0.4850	3.745	100	0	NaCl
	0.3642	11.99	87.64	92.87	0.8635	6.266	100	0	NaCl
	0.3375	12.67	86.99	90.41	1.257	8.333	100	0	NaCl
	0.3284	13.21	86.46	88.94	1.497	9.563	100	0	NaCl
E <sub>1</sub>	0.2904	14.66	85.04	84.74	5.110	10.15	95.75	4.25	NaCl+I
	0.2904	14.66	85.04	78.79	11.29	9.920	88.68	11.32	NaCl+I
F <sub>1</sub>	0.2904	14.66	85.04	60.31	26.19	13.50	71.07	28.93	NaCl+I
G <sub>1</sub>	0.2366	15.05	84.71	59.32	30.72	9.960	66.95	33.05	I
H <sub>1</sub>	0.2204	15.09	84.68	36.87	51.07	12.06	42.66	57.34	I
	0.1861	15.14	84.67	22.79	65.98	11.23	26.34	73.66	I
	0.1605	15.22	84.61	20.35	66.45	13.20	24.09	75.91	I
	0.1539	15.63	84.21	11.10	75.04	13.86	13.14	86.86	I
I <sub>1</sub>	0.1103	15.66	84.22	2.061	87.23	10.70	2.290	97.71	I
J <sub>1</sub>	0	16.02	83.98	0	100	0	0	100	NaBr

Note: I: Na(Cl,Br) solid solution.

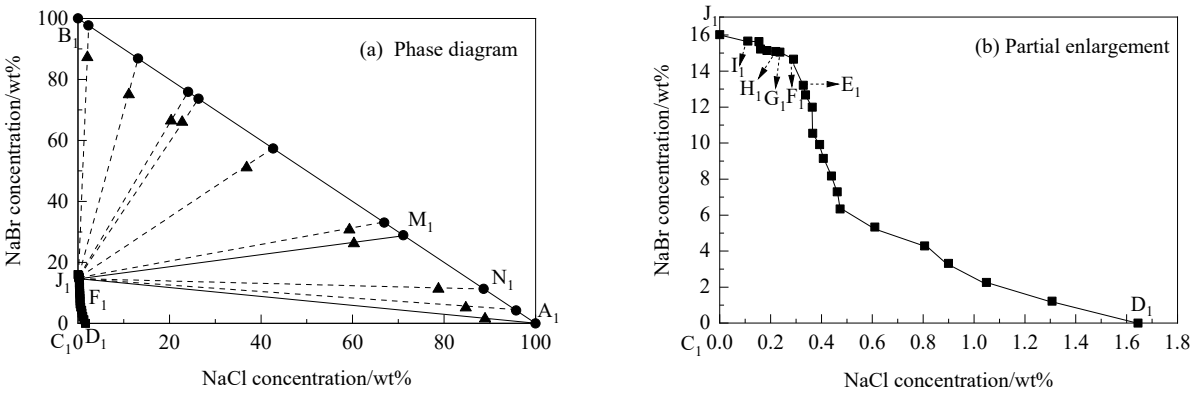


图 1 273 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相图及局部放大图  
Fig.1 Phase diagram and partial enlargement of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 K

体的共结晶区,  $M_1F_1J_1B_1$  为  $Na(Cl,Br)$  固溶体结晶区。结晶区的边界线是通过连续测定共饱线附近的点结合湿渣法确定的。因为等温溶解度相图中单一固相结晶区应以平衡固相为顶点, 以对应的饱和溶解度曲线为对边, 所以  $NaCl$  结晶区是三边形。而固溶体的组成是连续变化的, 他们的物理、化学组成各不相同, 且固溶体结晶区内每个液相点分别对应着组成不同的固溶体作为平衡固相, 所以平衡固相点应连成一条直线, 固溶体结晶区为四边形。表 3 和图 1 中都体现出随液相中  $NaBr$  含量增加,  $NaCl$  含量大幅下降, 说明无水甲醇中  $NaBr$  对  $NaCl$  产生了较强的盐析效应。

对各结晶区内的一些固相点进行 XRD 测定, 结果如图 2 所示。图 2(a) 中  $E_1$  点对应的平衡固相 XRD 谱图与  $NaCl$  标准谱图一致, 且根据湿固相的化学组成和湿渣法可以判断出对应的平衡固相的化学组成全部为  $NaCl$ , 因此  $E_1$  点位于 273 K 时的  $NaCl$  纯盐结晶区内。对  $F_1$  点鉴定的平衡固相组成为图 1(a) 中的  $N_1$  点, 即 88.68wt%  $NaCl$ , 11.32wt%  $NaBr$ , 其 XRD 谱图也基本与

$NaCl$  标准谱图一致, 但  $NaCl$  附近的峰强度比  $E_1$  点有所减弱。原因是  $N_1$  点  $NaCl$  组分远高于  $NaBr$  组分, 此时固溶体是以  $NaCl$  为主的固溶体, 只有少部分  $Br$  进入氯化钠的晶格中, 因此整个固相的晶格基本与  $NaCl$  的面心立方结构一致, 所以 XRD 结果基本与  $NaCl$  标准谱图一致, 而几乎不显示  $NaBr$  的峰, 由于  $N_1$  点  $NaCl$  的质量分数低于  $E_1$  点, 所以峰强小于  $E_1$  点, 且通过湿渣法可以判定  $F_1$  点为  $NaCl$  结晶区、共结晶区、 $Na(Cl,Br)$  固溶体结晶区的共饱点。图 2(b) 中  $G_1, H_1, I_1$  点所在的平衡固相 XRD 谱各不相同, 但呈明显的规律: 从  $G_1$  点到  $I_1$  点, 出现在  $20^\circ \sim 30^\circ$  之间及  $40^\circ \sim 45^\circ$  之间的峰强度逐渐增大, 出现在  $30^\circ \sim 35^\circ$  之间的峰的强度逐渐减弱。分析其中的原因为  $G_1, H_1, I_1$  三点对应的平衡固相中  $NaCl$  含量逐渐减小,  $NaBr$  含量逐渐增加, 即以  $NaCl$  为主的固溶体转变为以  $NaBr$  为主的固溶体, 反映在微观结构即固溶体的晶格由  $NaCl$  的面心立方结构向  $NaBr$  的立方晶格结构转变。因此  $NaCl$  附近的峰强逐渐减小,  $NaBr$  附近的峰强逐渐增大。

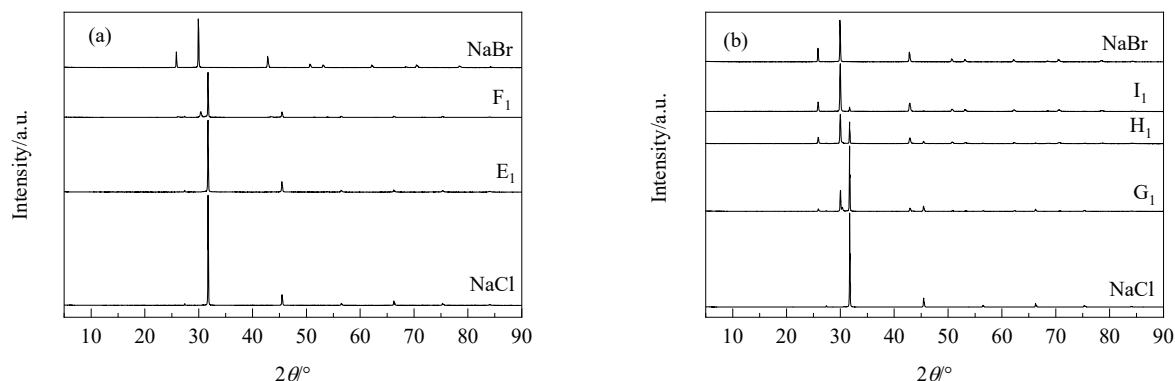


图 2 273 K 条件下代表性取点的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of representative points at 273 K

### 3.2.2 323 K 条件下 $NaCl-NaBr-CH_3OH$ 三元体系的溶解度数据及相图

323 K 时  $NaCl-NaBr-CH_3OH$  三元体系的溶解度数据如表 4 所示。依据表 4 数据绘制的相图和溶解度曲线放大图如图 3 所示。图 3(a) 中的  $M_2$  点是固相组成为 65.72wt%  $NaCl$ , 34.28wt%  $NaBr$  的固相点。由图 3 可看出, 323 K 条件下,  $NaCl-NaBr-CH_3OH$  三元体系的相图包含一个共饱点  $F_2$ , 两条溶解度曲线:  $D_2F_2$  和  $F_2J_2$ , 三个结晶区:  $A_2D_2F_2$  为  $NaCl$  结晶区,  $A_2F_2M_2$  为  $NaCl$ ,

$Na(Cl,Br)$  固溶体的共结晶区,  $M_2F_2J_2B_2$  为  $Na(Cl,Br)$  固溶体结晶区。结晶区的边界线是通过连续测定共饱线附近的点结合湿渣法确定的。由于固溶体的组成连续变化, 与饱和溶解度曲线  $F_2J_2$  对应的平衡固相化学组成各不相同, 为一条线, 所以固溶体结晶区的形状是四边形。表 4 和图 3 都体现出随液相中  $NaBr$  含量增加,  $NaCl$  含量大幅下降, 说明无水甲醇中  $NaBr$  对  $NaCl$  产生了较强的盐析效应。

表 4 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的溶解度数据  
Table 4 Solubility data of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 323 K

Points in phase diagram	Composition of liquid phase/wt%			Composition of wet solid phase/wt%			Composition of solid phase/wt%		Equilibrium solid phase
	NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	NaCl	NaBr	
D <sub>2</sub>	1.276	0	98.72	100	0	0	100	0	NaCl
	1.025	1.266	97.70	96.16	0.0796	3.760	100	0	NaCl
	0.9085	2.371	96.72	95.11	0.1487	4.741	100	0	NaCl
	0.6612	3.418	95.92	93.91	0.2556	5.834	100	0	NaCl
	0.6370	4.42	94.94	94.99	0.2677	4.742	100	0	NaCl
	0.5376	5.391	94.07	95.46	0.3123	4.227	100	0	NaCl
	0.5184	6.430	93.05	94.73	0.4019	4.868	100	0	NaCl
	0.4559	7.341	92.20	96.48	0.3584	3.161	100	0	NaCl
	0.4154	8.248	91.33	94.86	0.5091	4.630	100	0	NaCl
	0.3963	9.133	90.47	93.75	0.6375	5.612	100	0	NaCl
	0.3714	10.18	89.44	91.42	0.9112	7.668	100	0	NaCl
	0.3177	10.99	88.69	91.10	1.103	7.797	100	0	NaCl
	0.2641	11.89	87.84	81.21	2.379	16.41	100	0	NaCl
E <sub>2</sub>	0.2606	12.81	86.92	77.84	3.002	19.15	100	0	NaCl
F <sub>2</sub>	0.2529	13.45	86.29	73.31	6.482	20.20	95.55	4.450	NaCl+I
	0.2529	13.45	86.29	50.37	28.97	20.66	65.72	34.28	NaCl+I
G <sub>2</sub>	0.2116	13.53	86.25	44.22	38.75	17.03	55.03	44.97	I
	0.1922	13.60	86.20	33.84	54.18	11.98	39.51	60.49	I
H <sub>2</sub>	0.1740	13.66	86.16	21.15	62.26	16.59	26.29	73.71	I
	0.1535	13.86	85.98	10.25	75.29	14.46	12.76	87.24	I
	0.1470	14.15	85.70	3.621	80.71	15.66	4.51	95.49	I
I <sub>2</sub>	0.0817	14.32	85.59	1.238	83.95	14.81	1.52	98.48	I
	5								
J <sub>2</sub>	0	14.42	85.58	0	100	0	0	100	NaBr

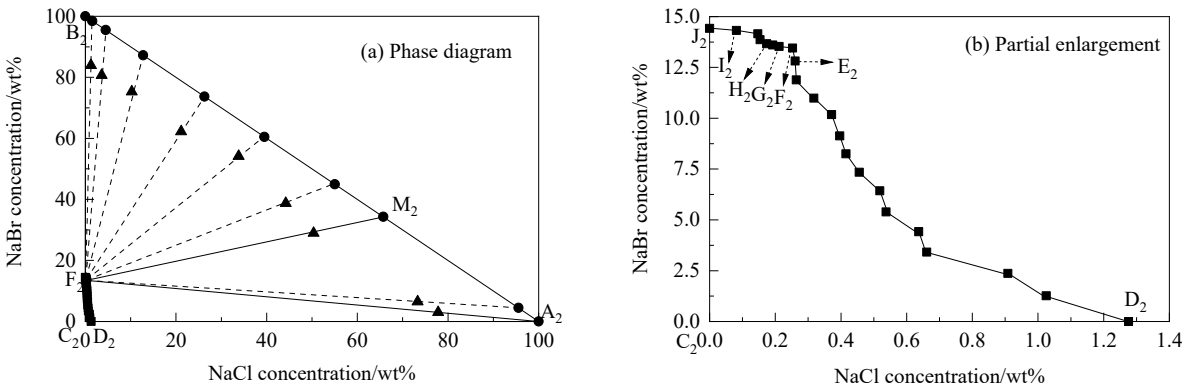


图 3 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相图及局部放大图  
Fig.3 Phase diagram and partial enlargement of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 323 K

对共饱点及各结晶区内的一些点对应的平衡固相进行 XRD 测定, 结果如图 4 所示。图 4(a)中 E<sub>2</sub> 点对应的平衡固相 XRD 谱与 NaCl 标准谱一致, 且根据湿固相的化学组成和湿渣法可判断出对应的平衡固相的化学组成全部为 NaCl, 因此 E<sub>2</sub> 点位于 323 K 时的 NaCl 纯盐结晶区内。对 F<sub>2</sub> 点鉴定的平衡固相组成为图 3(a)中的 M<sub>2</sub> 点, 即 65.72wt% NaCl, 34.28wt% NaBr, 该固相的 XRD 谱显示有 NaCl 和 NaBr 的特征峰, 但 NaCl 的峰

强更大, 分析原因为 M<sub>1</sub> 点 NaCl 组分高于 NaBr 组分, 但含量之差较 N<sub>1</sub> 点有所减小。因此固相虽仍以 NaCl 为主的固溶体, 但有比 N<sub>1</sub> 点更多的 Br 进入氯化钠的晶格中, 整个固相的晶格既有 NaCl 的面心立方晶格, 也有 NaBr 的立方晶格结构, 但以前者为主, 因此呈现出图 4(a)中 F<sub>2</sub> 点的特征。并且结合湿渣法可以判定 F<sub>2</sub> 点为 323 K 时的 NaCl 结晶区、共结晶区、Na(Cl,Br)固溶体结晶区的共饱点。图 4(b)中 G<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 点的 XRD 谱图出现

在  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$  之间及  $40^{\circ}\sim 45^{\circ}$  之间的峰强度逐渐增大, 出现在  $30^{\circ}\sim 35^{\circ}$  之间的峰的强度逐渐减弱, 变化规律与  $G_1$ ,  $H_1$ ,  $I_1$  点相同, 原因仍是这三点对应的平衡固相由以 NaCl 为主的固溶体转变为以 NaBr 为主的固溶体, 反映

在微观结构即固溶体的晶格由 NaCl 的面心立方结构向 NaBr 的立方晶格结构转变。因此 NaCl 附近的峰强逐渐减小, NaBr 附近的峰强逐渐增大。

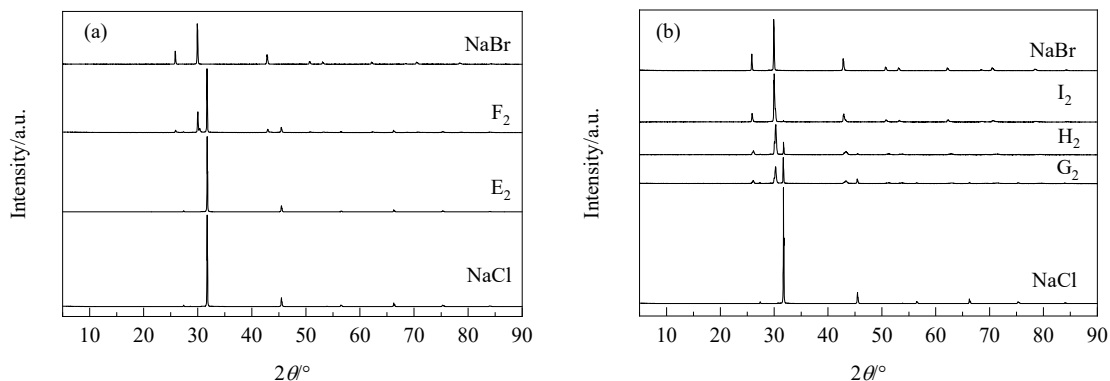


图 4 323 K 条件下代表性取点的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of representative points at 323 K

### 3.3 相图的对比

#### 3.3.1 273 和 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相图的对比

将 273 及 323 K 时的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图及其溶解度曲线图在一个立体图形中展示出来, 得到该体系的变温相图和变温溶解度曲线图, 如图 5 所示。

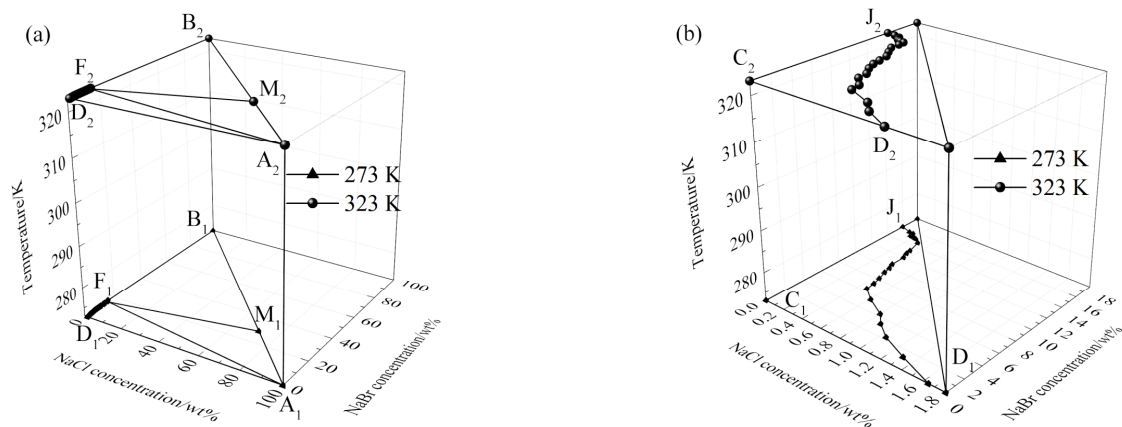


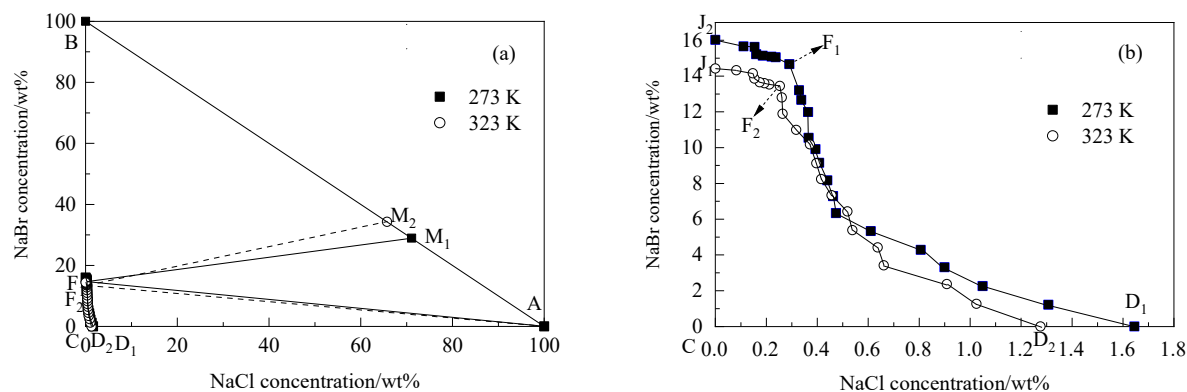
图 5 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的变温相图(a)及对应的溶解度曲线(b)

Fig.5 Phase diagram of variable temperature (a) and corresponding solubility curves (b) of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system

图 5(a)的底面投影图即为同一坐标系中 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系在 273 和 323 K 时的平面相图, 如图 6(a)所示, 并将其局部放大, 得到同一坐标系下的溶解度曲线放大图, 如图 6(b)所示。

图 6 显示两个温度下的相图形状、特征十分相似, 都包含一个共饱点、两条溶解度曲线、三个结晶区, 溶解度曲线有部分交叉, 323 K 时的溶解度反而比 273 K

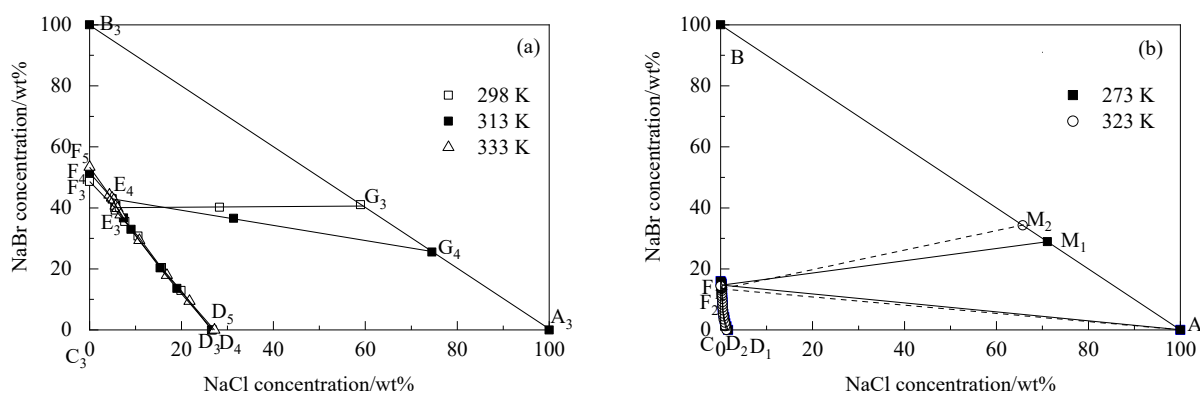
的溶解度小。不饱和区、NaCl 结晶区、Na(Cl,Br)固溶体结晶区的面积在高温(323 K)时比低温(273 K)时略微减小, 共结晶区面积则略微增大, 说明该体系对温度不敏感。两个温度下共饱点的液相组成中,  $F_2$  点的溶质含量均比  $F_1$  点低, 原因可能是由于 NaCl, NaBr 在甲醇中的溶解度随温度升高而减小。

图6 273 和 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的相图(a)及溶解度曲线放大图(b)Fig.6 Phase diagram (a) and solubility curve magnification diagram (b) of NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system at 273 and 323 K

### 3.3.2 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 相图与 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图对比

将 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图与文献[16]给出的 298, 313, 333 K 时 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 相图进行对比, 如图 7 所示。从图可知, 不同温度下的两个体系溶解度曲线非常接近, 水溶液体系溶解度随温度升高而增大, 甲醇溶液体系溶解度随温度升高而减小。前者只有固溶体结晶区, 后者既有固溶体结晶区, 又出现了 NaCl 单盐结晶区和单盐同固溶体的共结晶区, 说明甲醇溶剂中 NaBr 对 NaCl 的盐析作用比在水中更强。NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 体

系在 333 K 时 Na(Cl,Br)·2H<sub>2</sub>O 结晶区消失, 说明该体系对温度较敏感。而 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系在 273 和 323 K 的相图形状、特征非常相似, 说明该体系对温度不敏感。由于存在 Na(Cl,Br)·2H<sub>2</sub>O 结晶区, NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 体系的 Na(Cl,Br)固溶体结晶区随温度升高先减小后增大, NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系的 Na(Cl,Br)固溶体结晶区随温度升高而略微减小。由此可以判定, NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 体系结晶析盐规律与 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 体系不同。

图7 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O<sup>[16]</sup>与 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相图的对比Fig.7 Comparison between phase diagrams of NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O<sup>[16]</sup> and NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH ternary system

### 3.4 273 及 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系相图的应用

基于本实验测得的 273 及 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图和 298 K 时 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 相图, 设计了分离 Na(Cl,Br)固溶体的工艺。图 8 为 298 K 时 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 三元体系的相图, 其中 A<sub>3</sub>D<sub>3</sub>E<sub>3</sub>G<sub>3</sub> 为 Na(Cl,Br)固溶体结晶区。将该体系在 298 K 条件下搅拌

溶解, 结晶并分离固相后假设得到的是组成为 T<sub>1</sub> 点的 Na(Cl,Br)固溶体。将体系温度降至 273 K, 对该组成点运用 273 K 的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图进行分离。向组成为 T<sub>1</sub> 点的 Na(Cl,Br)固溶体中加入甲醇, 则系统沿 T<sub>1</sub>C<sub>1</sub> 由 T<sub>1</sub> 点向 C<sub>1</sub> 点移动, 如图 9(a)所示。当系统点到达 A<sub>1</sub>F<sub>1</sub> 与 T<sub>1</sub>C<sub>1</sub> 交点 T<sub>2</sub> 时, 刚好开始进入 NaCl 单盐结晶区。将体系在 273 K 条件下搅拌溶解 38 h, 使之达到



相平衡状态, 固相会析出 NaCl 纯盐, 液相点落到共饱点  $F_1$ 。对  $F_1$  点母液蒸发甲醇, 系统点沿  $C_1F_1$  由  $C_1$  点向  $C_1F_1$  延长线方向移动, 如图 9(b)所示。待甲醇蒸发完全后, 落到  $T_3$  点, 并析出质量分数为  $14.66/(14.66+0.2904) \times 100\% = 98.06\%$  的 NaBr 固相。其中分子为此温度下共饱点的 NaBr 百分含量, 分母为此温度下共饱点的 NaCl, NaBr 百分含量之和。同理依据 298 K 的 NaCl–NaBr– $H_2O$  相图及 323 K 的 NaCl–NaBr– $CH_3OH$  相图, 亦可对组成为  $T_1$  点的 Na(Cl,Br)固溶体进行分离, 并得到 NaCl 纯盐和质量分数为  $13.45/(13.45+0.2529) \times 100\% = 98.15\%$  的 NaBr 固相。其中分子为此温度下共饱点的 NaBr 百分含量, 分母为此温度下共饱点的 NaCl, NaBr 百分含量之和。

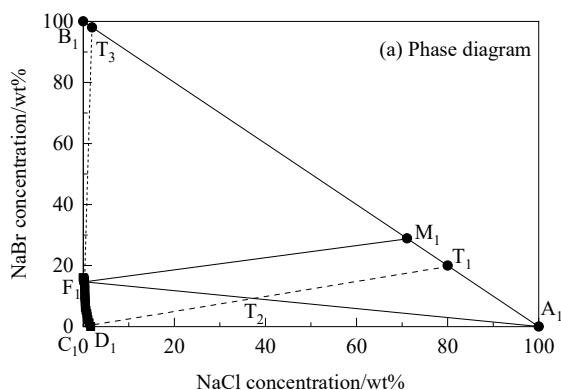


图 9 273 K 条件下三元体系 NaCl–NaBr– $CH_3OH$  相图及局部放大图  
Fig.9 Phase diagram and partial enlargement of NaCl–NaBr– $CH_3OH$  ternary system at 273 K

若直接利用 NaCl–NaBr– $H_2O$  三元体系的相图采用蒸发水的方法则不可能得到 NaCl 或 NaBr 单盐, 而是 Na(Cl,Br)· $2H_2O$  或 Na(Cl,Br)固溶体, 并且原料固溶体中各组分的质量分数不同, 导致加水溶解饱和以后结晶析出的固溶体中 NaCl 的质量分数也不尽相同, 因此产品中组分含量容易受到原料组分质量分数的影响。

对 273 K 条件下分离 Na(Cl,Br)固溶体的工艺路线, 以 100 kg 化学组成为 80wt% NaCl, 20wt% NaBr 的 Na(Cl,Br)[以图 9(a)中的  $T_1$  表示]为基准, 运用物料守恒进行了原料和产品的理论计算。对于第一步反应  $T_1 + CH_3OH \rightarrow NaCl + F_1$  可进行以下计算:

$$m(F_1) = m(T_1) \times y(NaBr, T_1) / y(NaBr, F_1) \quad (1)$$

式中,  $m(F_1)$  为母液  $F_1$  的质量(kg),  $m(T_1)$  为固溶体  $T_1$  的质量(kg),  $y(NaBr, T_1)$  为固溶体  $T_1$  中 NaBr 的质量分数,

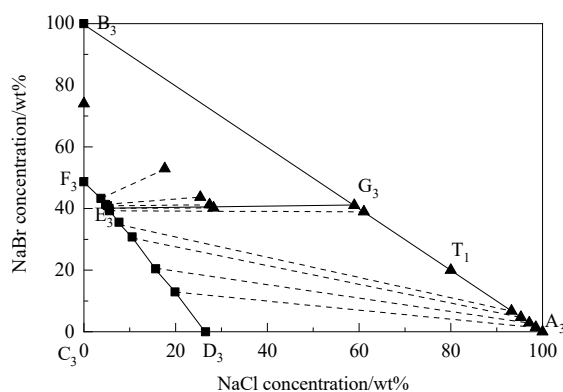
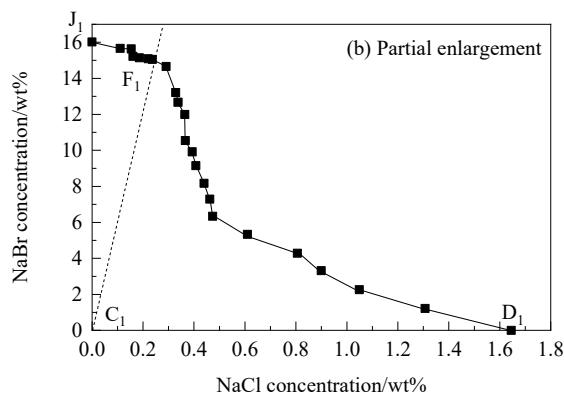


图 8 298 K NaCl–NaBr– $H_2O$  三元体系相图  
Fig.8 Phase diagram of NaCl–NaBr– $H_2O$  ternary system at 298 K



$y(NaBr, F_1)$  为母液  $F_1$  中 NaBr 的质量分数。

$$m(CH_3OH) = m(F_1) \times y(CH_3OH, F_1) \quad (2)$$

式中,  $m(CH_3OH)$  为甲醇的质量(kg),  $y(CH_3OH, F_1)$  为母液  $F_1$  中甲醇的质量分数。

$$m(NaCl) = m(T_1) + m(CH_3OH) - m(F_1) \quad (3)$$

式中,  $m(NaCl)$  为获得的 NaCl 纯盐质量(kg)。

将已知数据代入公式(1)~(3), 得到:

$$m(F_1) = 100 \times 20\% / 14.66\% \approx 136.42 \text{ kg};$$

$$m(CH_3OH) = 136.42 \times 85.04\% \approx 116.03 \text{ kg};$$

$$m(NaCl) = 100 + 116.03 - 136.42 = 79.61 \text{ kg}.$$

理论计算结果如表 5 所示。由表 5 可知, 100 kg 含 80wt% NaCl 的固溶体采用 273 K 条件下的工艺路线理论上可获得 79.61 kg 的 NaCl 纯盐, 需要约 116.03 kg 的甲醇参与工艺过程。

表 5 273 K 条件下分离 Na(Cl,Br)固溶体工艺的理论计算  
Table 5 Theoretical calculation of the process for separating Na(Cl,Br) solid solution at 273 K

Process route	Material	Chemical composition/wt%			Quality/kg
		NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	
T <sub>1</sub> +CH <sub>3</sub> OH→NaCl+F <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	80	20	0	100
	CH <sub>3</sub> OH	0	0	100	116.03
	NaCl	100	0	0	79.61
	Mother liquor F <sub>1</sub>	0.2904	14.66	85.04	136.42
F <sub>1</sub> –CH <sub>3</sub> OH→T <sub>3</sub>	Mother liquor F <sub>1</sub>	0.2904	14.66	85.04	136.42
	CH <sub>3</sub> OH	0	0	100	116.03
	T <sub>3</sub>	1.94	98.06	0	20.39

对 323 K 条件下的工艺[仍以图 9(a)中的 T<sub>1</sub> 表示]运用物料守恒进行了原料和产品的理论计算。对于第一步反应 T<sub>1</sub>+CH<sub>3</sub>OH→NaCl+F<sub>2</sub> 可进行以下计算:

$$m(F_2)=m(T_1)\times y(\text{NaBr},T_1)/y(\text{NaBr},F_2) \tag{4}$$

式中,  $m(F_2)$  为母液 F<sub>2</sub> 的质量(kg),  $m(T_1)$  为固溶体 T<sub>1</sub> 的质量(kg),  $y(\text{NaBr},T_1)$  为固溶体 T<sub>1</sub> 中 NaBr 的质量分数,  $y(\text{NaBr},F_2)$  为母液 F<sub>2</sub> 中 NaBr 的质量分数。

$$m(\text{CH}_3\text{OH})=m(F_2)\times y(\text{CH}_3\text{OH},F_2) \tag{5}$$

式中,  $m(\text{CH}_3\text{OH})$  为甲醇的质量(kg),  $y(\text{CH}_3\text{OH},F_2)$  为母液 F<sub>2</sub> 中甲醇的质量分数。

$$m(\text{NaCl})=m(T_1)+m(\text{CH}_3\text{OH})-m(F_2) \tag{6}$$

式中,  $m(\text{NaCl})$  为获得的 NaCl 纯盐质量(kg)。

将已知数据代入公式(4)至公式(6), 得到:

$$m(F_2)=100\times 20\%/13.45\%\approx 148.69\text{ kg};$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH})=148.69\times 86.29\%\approx 128.32\text{ kg};$$

$$m(\text{NaCl})=100+128.32-148.69=79.63\text{ kg}。$$

理论计算如表 6 所示。由表可知, 100 kg 含 80wt% NaCl 的固溶体采用 323 K 条件下的工艺路线, 理论上可获得 79.63 kg 的 NaCl 纯盐, 需要约 128.32 kg 的甲醇参与工艺过程。

两种工艺理论上能获得的 NaCl 质量非常接近, 获得的固溶体中 NaBr 分别为 98.06wt%和 98.15wt%, 也十分接近。综合考虑消耗的甲醇原料及不同反应温度所需的能耗, 认为 273 K 条件下的工艺是更好的选择。图 10 为分离 Na(Cl,Br)固溶体的工艺流程图。

表 6 323 K 条件下分离 Na(Cl,Br)固溶体工艺的理论计算  
Table 6 Theoretical calculation of the process for separating Na(Cl,Br) solid solution at 323 K

Process route	Material	Chemical composition/wt%			Quality/kg
		NaCl	NaBr	CH <sub>3</sub> OH	
T <sub>1</sub> +CH <sub>3</sub> OH→NaCl+F <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	80	20	0	100
	CH <sub>3</sub> OH	0	0	100	128.32
	NaCl	100	0	0	79.63
	Mother liquor F <sub>2</sub>	0.2529	13.45	86.29	148.69
F <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> OH→T <sub>3</sub>	Mother liquor F <sub>2</sub>	0.2529	13.45	86.29	148.69
	CH <sub>3</sub> OH	0	0	100	128.32
	T <sub>3</sub>	1.85	98.15	0	20.37

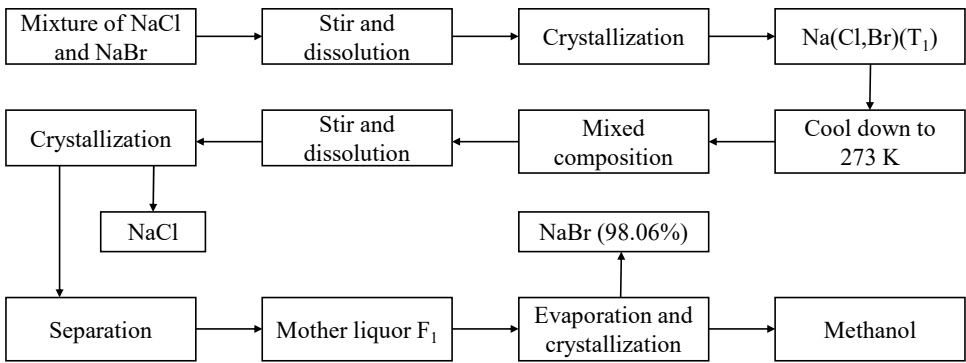


图 10 NaCl–NaBr 的分离工艺流程图  
Fig.10 Process flow chart for separation of NaCl–NaBr system

## 4 结 论

本工作研究了 273 及 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的相平衡, 得到如下结论:

(1) 运用等温溶解平衡法测定了 273 和 323 K 条件下 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系的等温溶解度数据, 绘制了对应的相图。

(2) NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 三元体系在 273 和 323 K 条件下的相图形状、特征非常相似, 都含有一个共饱点, 两条溶解度曲线, 三个结晶区: NaCl 结晶区、NaCl 和 Na(Cl,Br)固溶体共结晶区、Na(Cl,Br)固溶体结晶区, 该体系对温度不敏感, 并且 273 K 时 NaCl 和 NaBr 在甲醇中的溶解度反而比在 323 K 时的溶解度大。通过与 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 相图对比, 证明了 NaCl–NaBr 共存体系在甲醇中的结晶析盐规律不同于在水中的情况。NaBr 在无水甲醇中的溶解度远大于 NaCl, 且随 NaBr 含量增加, NaCl 含量大幅减小, 证明在甲醇中 NaBr 对 NaCl 有较强的盐析作用。

(3) 运用 273 和 323 K 的 NaCl–NaBr–CH<sub>3</sub>OH 相图及 298 K 的 NaCl–NaBr–H<sub>2</sub>O 相图对 Na(Cl,Br)固溶体进行分离, 得到了 NaCl 纯盐和 NaBr 质量分数分别达到 98.06wt%和 98.15wt%的固溶体。通过对工艺进行对比, 确定了 273 K 条件下的工艺是较好的选择, 并设计了工艺流程图。

## 参考文献

- [1] 夏德富. 论我国制溴技术的进步与发展 [J]. 盐业与化工, 2015, 44(9): 4–7.  
Xia D F. On the progress and development of bromine production technology in China [J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2015, 44(9): 4–7.
- [2] 孙培现, 张万峰. 我国溴及溴系产品的现状及发展思路 [J]. 海盐湖与化工, 2001, 30(1): 7–9.  
Sun P X, Zhang W F. The present situation and development of bromine and bromine products in China [J]. Sea and Lake Salt and Chemical Industry, 2001, 30(1): 7–9.
- [3] 公方薪, 董勇, 王泽武, 等. 溴资源分布及开发研究概述 [J]. 山东化工, 2017, (20): 55–57.  
Gong F X, Dong Y, Wang Z W, et al. Summary of research on distribution and development of bromine resources [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, (20): 55–57.
- [4] 金峰, 余黔民. 溴资源开发现状和前景及发展战略 [J]. 矿产保护与利用, 1995, (5): 13–17, 53.  
Jin F, Yu Q M. Development status, prospect and development strategy of bromine resources [J]. Protection and Utilization of Mineral Resources, 1995, (5): 13–17, 53.
- [5] 陈向锋, 曹春燕. 中国工业溴现状及前景展望 [J]. 化工科技市场, 2010, 33(7): 5–8.  
Chen X F, Cao C Y. Present situation and prospect of industrial bromine in China [J]. Chemical Science and Technology Market, 2010, 33(7): 5–8.
- [6] 张勤业. 溴及溴化物生产技术现状与发展趋势 [J]. 化工开发与设计, 2001, (4): 30–33.  
Zhang Q Y. Present situation and development trend of production technology of bromine and bromide [J]. Chemical Development and Design, 2001, (4): 30–33.
- [7] 李萌. 海水提溴技术的研究与发展 [J]. 盐业与化工, 2014, 43(11): 1–4.  
Li M. Research and development of bromine extraction technology from seawater [J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2014, 43(11): 1–4.
- [8] 余疆江, 郑绵平, 伍倩, 等. 卤水溴资源开发利用进展 [J]. 现代化工, 2013, (4): 53–57.  
Yu J J, Zheng M P, Wu Q, et al. Progress in development and utilization of brine bromine resources [J]. Modern Chemical Industry, 2013, (4): 53–57.
- [9] 林源, 王浩宇, 周亚蓉, 等. 海水提溴技术的发展与研究现状 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(9): 5–7, 10.  
Lin Y, Wang H Y, Zhou Y R, et al. Development and research status of bromine extraction technology from seawater [J]. Inorganic Salt Industry, 2012, 44(9): 5–7, 10.
- [10] 白雪, 郭宏飞, 陈学青, 等. 苦卤合成碱式硫酸镁晶须及后序分离工艺 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(4): 817–825.  
Bai X, Guo H F, Chen X Q, et al. Synthesis of basic magnesium sulfate whisker from bittern and its post-sequence separation process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 817–825.
- [11] 李丹, 李晶, 魏杰, 等. 含溴水盐体系的相平衡和化学模型研究进展 [J]. 化学世界, 2017, 58(6): 374–378.  
Li D, Li J, Wei J, et al. Research progress on phase equilibrium and chemical model of bromine-containing water–salt system [J]. Chemical World, 2017, 58(6): 374–378.
- [12] Tang Z X, Zhang F X, Guo Z Z, et al. Studies on systems of lithium and potassium halides from salt lake and bittern resources(V)—the quaternary reciprocal system Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>//Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup> and boundary ternary system NH<sub>4</sub>Br–NH<sub>4</sub>I–H<sub>2</sub>O at 25 °C [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1995, (3): 206–214.
- [13] Meng L Z, Li D, Deng T L, et al. Measurement and thermodynamic model study on equilibrium solubility in the aqueous system of magnesium chloride and magnesium bromide [J]. Calphad, 2013, 88: 2283–2288.
- [14] 王丹, 桑世华, 曾晓晓, 等. KCl–KBr–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O 四组分物系 323 K 相平衡 [J]. 石油化工, 2011, (3): 53–56.  
Wang D, Sang S H, Zeng X X, et al. Phase equilibrium of KCl–KBr–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O quaternary system at 323 K [J]. Petrochemical Industry, 2011, (3): 53–56.
- [15] 裘端, 任宝山. 25 °C MgCl<sub>2</sub>–MgBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 水盐体系相平衡的研究 [J]. 河北工业大学学报, 2002, 31(2): 32–35.  
Qiu D, Ren B S. Study on phase equilibrium of MgCl<sub>2</sub>–MgBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O water–salt system at 25 °C [J]. Journal of Hebei University of Technology, 2002, 31(2): 32–35.
- [16] 翁延博. 五元体系 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>–H<sub>2</sub>O 313 K 相平衡研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008: 43–45.  
Weng Y B. Study on phase equilibrium of quinary system Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>–H<sub>2</sub>O at 313 K [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008:

- 43–45.
- [17] 胡永霞, 桑世华, 崔瑞芝, 等. KCl–KBr–H<sub>2</sub>O 373 K 相平衡研究 [J]. 中国科技论文, 2013, 8(9): 847–850.  
Hu Y X, Sang S H, Cui R Z, et al. Study on phase equilibrium of KCl–KBr–H<sub>2</sub>O at 373 K [J]. Chinese Scientific and Technological Papers, 2013, 8(9): 847–850.
- [18] 崔瑞芝, 桑世华, 胡富铭, 等. 四元体系 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O 348 K 相平衡 [J]. 矿物岩石, 2012, 32(3): 116–120.  
Cui R Z, Sang S H, Hu F M, et al. Phase equilibrium of quaternary system K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O at 348 K [J]. Mineral Rock, 2012, 32(3): 116–120.
- [19] Zijlema T G, Witkamp G J, Rosmalen G M V. Liquid–liquid and solid–liquid equilibria of 2-isopropoxyethanol–H<sub>2</sub>O–NaCl mixtures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1999, 44(6): 1338–1340.
- [20] Zhou X Z, Hao J C. Solubility of NaBr, NaCl, and KBr in surfactant aqueous solutions [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(4): 951–955.
- [21] 任颖倩, 陆轶群, 彭昌军, 等. MBr(M=Na, K)在离子液体 [Bmim]Br 水溶液中的溶解度 [J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3011–3016.  
Ren Y Q, Lu Y Q, Peng C J, et al. Solubility of MBr(M=Na, K) in ionic liquid [Bmim]Br aqueous solution [J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3011–3016.
- [22] Pinho S P, Macedo E A. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models [J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 116(1/2): 209–216.
- [23] 杨家振, 刘瑞麟. 电解质在混合溶剂中的溶解度—盐–DMSO(或 DMF)–惰性溶剂体系 [J]. 高等学校化学学报, 1984, (4): 132–137.  
Yang J Z, Liu R L. Solubility of electrolytes in mixed solvents—salt–DMSO (or DMF)–inert solvent system [J]. Chemical Journals of Colleges and Universities, 1984, (4): 132–137.
- [24] Pinho S P, Macedo E A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005, 50(1): 29–32.
- [25] 张若桦. 四元水盐体系溶解度研究方法的介绍 [J]. 化学通报, 1962, (10): 37–42.  
Zhang R H. Introduction to the research method of solubility of quaternary water–salt system [J]. Chemical Bulletin, 1962, (10): 37–42.
- [26] 中国科学院. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988: 61–63.  
Chinese Academy of Sciences. Methods for analysis of brine and salt [M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 1988: 61–63.
- [27] 陈向楠. 水溶液中溴离子的测定方法研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 53–69.  
Chen X N. Study on the determination method of bromine ion in aqueous solution [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013: 53–69.
- [28] 姚颖, 蔡荣华, 高书宝, 等. 海水和卤水中溴离子测定方法的改进 [J]. 盐业与化工, 2012, 41(2): 24–27.  
Yao Y, Cai R H, Gao S B, et al. Improvement of determination method of bromine ion in seawater and brine [J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2012, 41(2): 24–27.
- [29] 冯锡兰, 罗立文, 李汝葵, 等. 硫代硫酸钠溶液标定实验的改进 [J]. 广州化工, 2013, (11): 269–271.  
Feng X L, Luo L W, Li R Y, et al. Improvement of calibration experiment of sodium thiosulfate solution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, (11): 269–271.
- [30] 孙志凤. 如何减小硫代硫酸钠标定过程中的误差 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 2(6): 53.  
Sun Z F. How to reduce the error in the calibration process of sodium thiosulfate [J]. China Petroleum and Chemical Industry Standards and Quality, 2012, 2(6): 53.