

文章编号: 1004 - 0609(2005)12 - 2066 - 05

## $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$ 的相平衡及其溶液性质<sup>①</sup>

彭长宏<sup>1</sup>, 慕思国<sup>1</sup>, 陈艺锋<sup>2</sup>, 唐谟堂<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 湖南冶金职业技术学院 冶金系, 株洲 412000)

**摘 要:** 采用等温溶解平衡法, 研究了  $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$  三元体系在 298 K 下的相平衡及其平衡液相的主要物理化学性质(密度和 pH 值), 绘制了溶解度平衡相图及物化性质组成图。结果表明: 在三元体系  $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$  相图中存在 3 条饱和曲线、2 个共饱和点及 3 个纯盐结晶区。根据经验公式对平衡液相的密度进行了计算, 计算值与实验测定结果的变化趋势相一致, 但少数计算值的相对误差较大。

**关键词:** 水盐体系; 溶解度; 相平衡

中图分类号: O 642.4

文献标识码: A

## Phase equilibrium and properties of $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$ system

PENG Chang-hong<sup>1</sup>, MU Si-guo<sup>1</sup>, CHEN Yi-feng<sup>2</sup>, TANG Mo-tang<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Metallurgical Department, Hunan Metallurgical and

Professional Institute, Zhuzhou 412000, China)

**Abstract:** The solubility and physicochemical properties of solution, such as density and pH value, were studied in the ternary system of  $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$  at 298 K by isothermal equilibrium method. According to the experimental data and calculated ones, the phase diagram and density-composition and pH-composition curves of the system were plotted. The results show that in the ternary system of  $Mn^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - H_2O$ , there exist three saturated curves, two co-saturated points and three purity salt crystal areas. The density values were calculated by the experimental formulas and were also measured. The calculated values are not all in agreement with the experimental results.

**Key words:** salt-water system; solubility; phase equilibrium

随着冶金、化工和材料等学科的相互融合和交叉发展, 由矿物原料或二次资源直接制取精细化工产品的研究卓有成效<sup>[1-4]</sup>。唐谟堂等<sup>[5-7]</sup>研究了利用钢铁厂烟灰或软锰矿等为原料, 经同时浸出、初步除杂、深度净化、共沉淀和铁氧体工艺等过程, 直接制备出性能接近日本 TDK 的锰锌软磁铁氧体。

该技术简化了磁性材料主体成分单独提取和纯化的技术难题, 同时具有共沉淀法的优点, 但是该技术的关键在于浸出液的深度净化。常见的溶液深度净化方法有: 水解<sup>[8]</sup>、离子交换<sup>[9, 10]</sup>、超滤<sup>[11]</sup>、相转移催化<sup>[12]</sup>、碳酸盐沉淀<sup>[13]</sup>等。在本文作者的研究体系中, 要求的深度净化过程必须是同时保留多种

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50444020); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA649220)

收稿日期: 2005 - 04 - 22; 修订日期: 2005 - 08 - 24

作者简介: 彭长宏(1966 -), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 彭长宏, 电话: 0731 - 8836724; E-mail: phc416@mail.csu.edu.cn

有用组分(如 Fe、Mn、Zn), 也同时除去多种杂质成分(如 Si、Ca、Mg、Al 等), 显然这些净化方法都不能达到此目的。唐谟堂等<sup>[14]</sup> 利用复盐沉淀法成功实现了上述体系中多种有用成分的进一步深度净化。复盐沉淀深度净化的过程如下: 利用一种能够和浸出液中的有用组分以复盐沉淀析出的盐, 实现主体成分与其他杂质成分的彻底分离, 但是复盐沉淀涉及的基础理论—— $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系的相平衡规律, 当前仅只有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  三元子体系的溶解度研究, 且数据不完整, 体系的物化性质也未见文献报道。因此, 需要系统研究  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系及其子体系的相平衡理论, 为该体系中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的复盐沉淀深度净化提供理论指导。

遵循相图研究的规律和步骤, 首先研究  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系中三元子体系的相平衡。该体系中包含 6 个三元体系:  $\text{Me}(\text{II})-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$  或  $\text{Zn}$ )、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Zn}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 。由于研究的目的是为了给含有  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  等成分的溶液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的复盐沉淀深度净化提供理论指导, 因此仅对含  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  系列的  $\text{Me}(\text{II})-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系溶解度相平衡的规律进行系统研究。本文作者研究了  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系的溶解度相图和溶液物化性质, 为相应的四元体系研究奠定理论基础。

## 1 实验

### 1.1 试剂和水

去离子水采用自来水经电渗析和混合床离子交换处理, 再经过二次蒸馏而得。pH 值约为 6, 电导率小于  $0.6 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ , 试剂重结晶和配制溶液均用该去离子水。

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为广东汕头市西陇化工厂生产, AR 级;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为天津博迪化工有限公司生产, AR 级。上述试剂均进行一次重结晶, 风干备用。如有必要, 将上述试剂进行二次重结晶提纯, 采用原子吸收光谱法检测杂质成分含量。

### 1.2 方法

本体系的相平衡研究采用等温溶解平衡法。恒温水浴温度波动范围小于  $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 。以液相的化学

组成不变为达到平衡的标志, 平衡时间为 72 h 以上, 共饱和点处稍长。利用湿渣法或 X-射线衍射鉴定固相组成。三元相关系研究从二元共饱和点开始, 逐渐加入第二种盐, 达到平衡后停止搅拌, 待溶液澄清后用微孔砂芯过滤头吸取液相样品, 分析其组成, 同时取湿渣样进行化学分析。采用 50 mL 比重瓶, 测定平衡液相的密度; 采用 PHS-29A 型酸度计测定溶液的 pH 值, 用双参考溶液进行校正, 以 pH 6.864 的磷酸盐缓冲溶液定位, 以 pH 4.003 的邻苯二钾酸氢钾调节斜率。

利用经验公式  $\log(\rho/\rho_w) = \sum A_i w_i$  来计算饱和溶液密度和组成之间的关系<sup>[15]</sup>。其中,  $\rho$  为  $t \text{ }^\circ\text{C}$  时溶液的密度;  $\rho_w$  是  $t \text{ }^\circ\text{C}$  时纯水的密度 (298 K, 0.997 07);  $A_i$  为第  $i$  种盐的常数, 由标准状态下三元饱和溶液的两个边界值(二元共饱和点)求得;  $w_i$  是第  $i$  种盐的质量分数。

以过硫酸铵为氧化剂, 利用硫酸亚铁滴定法测定  $\text{Mn}^{2+}$ ; 氢氧化钠滴定法测定  $\text{NH}_4^+$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解度数据

本研究测定了三元体系  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  在 298 K 时的溶解度。饱和溶液和湿渣的组成由化学分析法测定, 结果如表 1 所示。

利用 X 射线衍射确定第一个共饱和点结晶析出物的化学组成, 测试结果如图 1 所示; 依据湿固渣法确定第二个共饱和点的结晶析出物的化学组成。

由图 1 可知: 在该体系的第一个共饱和点时, 溶液中析出的结晶物含两种物质, 分别是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

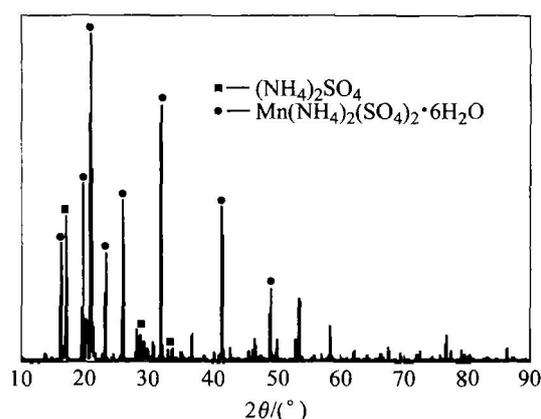


图 1 平衡固相的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of solid phase

和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

根据表 1 中的溶解度数据, 绘制了该三元体系  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  在 298 K 时的等温溶解度相图, 如图 2 所示。

表 1 298 K 时  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系平衡液相和湿固渣组成

**Table 1** Composition of saturation solution and wet-solid residues in ternary system of  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at 298 K

Exp. point	Composition of saturation solution/ %		Composition of wet-solid residue/ %		Equilibrium solid phase
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MnSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MnSO}_4$	
1	44.35	0	-	-	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	43.95	1.649	2.33	15.20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3	41.88	11.58	3.64	4.57	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4	40.56	12.13	11.52	2.55	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
5	39.74	17.92	6.50	6.32	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
A	37.92	21.75	52.01	13.24	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	37.55	21.77	12.44	9.31	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	18.59	25.84	12.43	5.53	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	12.33	31.35	38.22	61.03	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9	8.724	35.55	30.75	70.80	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	4.647	37.59	23.64	18.95	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
B	3.0567	38.32	35.12	21.00	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	0	38.72	-	-	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1~11, A, B are points shown in Fig. 2.

结合表 1 和图 2 可知: 在三元体系  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  的饱和溶液中, 存在 3 种平衡固相:  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。其相图由 3 条饱和溶解度曲线组成, 存在 2 个共饱和点 A 和 B, A 点处的组成为  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , B 点处的组成为  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。该相图有 3 个纯结晶区, 很明显,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的析出区较小,  $w((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) < 3.0567\%$  时该区才能存在, 而其他 2 种物质结晶区相对较大。因此在含有  $\text{MnSO}_4$  的体系中, 通过控制  $w((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  在  $30.567\% \sim 37.92\%$  和  $w(\text{MnSO}_4)$

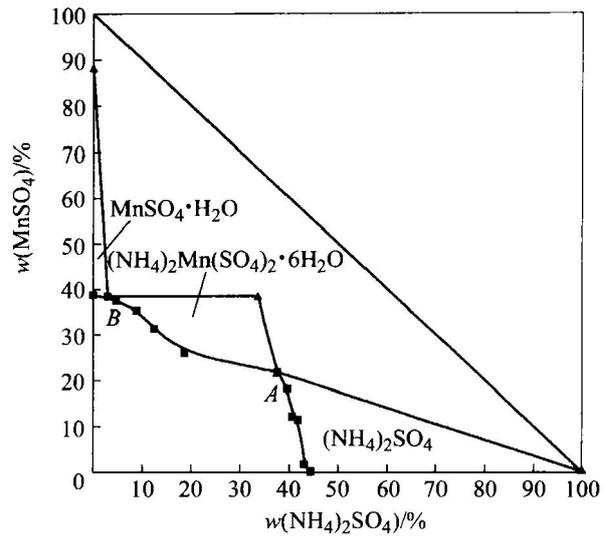


图 2  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系在 298 K 时的溶解度相图

**Fig. 2** Solubility diagram of ternary system  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at 298 K

在  $21.75\% \sim 38.82\%$  的范围内变化, 很容易析出  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体, 非常有利于  $\text{Mn}^{2+}$  的深度净化。

### 2.1.2 溶液的物化性质

由于溶液组分或物质质量分数的改变, 会引起溶液性质的变化, 因此为了进一步了解该体系溶液的物化性质, 确定其共饱和点, 实验中除测定了饱和溶液的密度与 pH 值外, 还计算了饱和溶液的密度。测定和计算结果如表 2 所示。

根据表 2 的数据, 绘制了  $\text{Mn}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系的物化性质组成图, 结果如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可以得出: 随着  $\text{MnSO}_4$  的加入, 饱和溶液的密度缓慢增加, 当  $w(\text{MnSO}_4) > 37\%$  时, 密度开始随着其增加而减小, 在曲线上形成转折点。产生该现象的主要原因是: 当  $w(\text{MnSO}_4) > 37\%$  时,  $\text{MnSO}_4$  对  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的盐析作用加大,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  开始大量析出。密度计算值与实验测定结果的变化趋势是一致的, 但是计算值与测量值比较, 相对误差较大(表 2)。其原因可能如下: 1) 密度计算参数  $A_i$  是利用  $\text{MnSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 种纯盐的饱和溶液密度, 根据文献[15]方法由二元纯盐饱和溶液密度拟合得到的, 但是由于溶液中的  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  形成配合物, 导致了测定值与计算值的误差; 2) 本文研究体系条件是高浓度的饱和溶液, 所用计算公式是在 Pitzer 理论上推导出来

表 2 溶液物化性质测定值与计算值

**Table 2** Experimental and calculated results of physical-chemical properties of solution

Exp. point	Composition of dry-salt/ % <sup>1)</sup>		pH	$\rho$ (g · cm <sup>-3</sup> )		Parameter	Absolute error	Relative error/ %
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>		Exp.	Cal.			
1	100	0	2.76	1.733	1.733	$A_1 = 1.2464$	0.000	0.00
2	96.30	3.69	2.83	1.795	1.761	$A_2 = 1.2723$	-0.034	-1.93
3	78.33	21.66	2.87	1.860	1.947		0.087	4.47
4	76.97	23.02	2.91	1.896	1.928		0.032	1.66
5	68.92	31.08	2.99	1.916	2.055		0.139	6.76
A	63.54	36.45	3.05	1.985	2.109		0.124	5.88
6	63.30	36.70	3.06	1.983	2.100		0.117	5.57
7	41.84	58.16	3.38	1.802	1.746		-0.056	-3.21
8	28.22	71.77	3.59	1.744	1.733		-0.011	-0.63
9	19.70	80.30	3.72	1.765	1.747		-0.018	-1.03
10	11.00	88.99	3.88	1.699	1.705		0.006	0.35
B	07.39	92.61	3.97	1.680	1.687		0.007	0.41
11	0	100	4.35	1.620	1.632		0.012	0.74

1) —Calculation formula on the composition of dry-salt are  $w((NH_4)_2SO_4) = \frac{w((NH_4)_2SO_4)}{w((NH_4)_2SO_4) + w(MnSO_4)} \times 100\%$ ,  $w(MnSO_4) = \frac{w(MnSO_4)}{w((NH_4)_2SO_4) + w(MnSO_4)} \times 100\%$

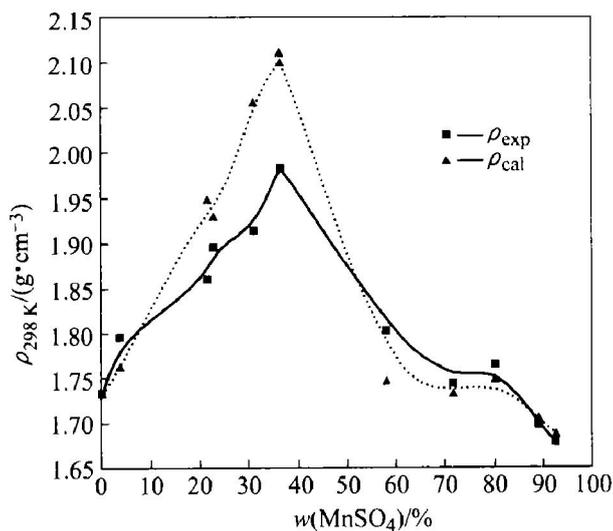


图 3  $Mn^{2+}-NH_4^+-SO_4^{2-}-H_2O$  体系在 298 K 时密度与组成的关系

**Fig. 3** Relationship between density and composition in ternary system  $Mn^{2+}-NH_4^+-SO_4^{2-}-H_2O$  at 298 K

的<sup>[16]</sup>, 为使该公式适用于从稀溶液到浓溶液一直到熔盐体系, 这一理论仅仅用了一些简单的方程, 这样也可能导致了计算值与测定值的误差。如何修正相关的参数, 使计算值更吻合实验测定值, 有待于进一步深入研究。

由图 4 可知: pH 值随着  $MnSO_4$  含量的增加而增加, 但变化不是很大, 都集中在 2.7~4.4 之间, 该曲线没有明显的转折点, 说明饱和溶液组成的变化对其影响是一个稳态过程。

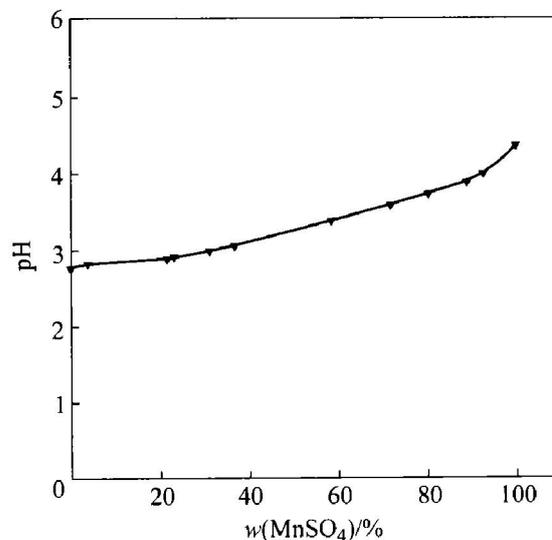


图 4  $Mn^{2+}-NH_4^+-SO_4^{2-}-H_2O$  体系中 pH 值与溶液组成的关系

**Fig. 4** Relationship between pH value and composition in ternary system  $Mn^{2+}-NH_4^+-SO_4^{2-}-H_2O$

### 3 结论

1) 测定了  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{NH}_4^+$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系在 298 K 时的平衡溶解度和溶液的物化性质(密度和 pH 值), 并绘制了相图, 为  $\text{Mn}^{2+}$  的深度净化研究提供了基础数据和理论依据。

2) 该体系的相图存在 3 条饱和曲线, 分别是  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 2 个共饱和点, 分别为 A 和 B 点; 4 个结晶区, 分别是  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和混合结晶区。

3) 平衡溶液密度的理论计算值与实验测定结果的变化趋势相符, 但相对误差较大。

### REFERENCES

- [1] 张传福, 余旭, 梅光贵, 等. 湿法制取活性氧化锌与重质碳酸锰新工艺[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1999, 30(4): 382-385.  
ZHANG Chuang-fu, SHE Xu, MEI Guang-gui, et al. A new technology for preparation of active zinc oxide and heavy manganese carbonate by hydrometallurgy [J]. J Cent South Univ Technol (Natural Science), 1999, 30(4): 382-385.
- [2] 唐华雄, 钟竹前, 梅光贵. 湿法制取活性氧化锌与化学二氧化锰新工艺研究(上)[J]. 中国锰业, 1993, 11(6): 26-30.  
TANG Hua-xiong, ZHONG Zhu-qian, MEI Guang-gui. A new technology for preparation of active zinc oxide and manganese oxide by hydrometallurgy (I) [J]. China's Manganese Industry, 1993, 11(6): 26-30.
- [3] 唐华雄, 钟竹前, 梅光贵. 湿法制取活性氧化锌与化学二氧化锰新工艺研究(下)[J]. 中国锰业, 1994, 12(1): 38-41.  
TANG Hua-xiong, ZHONG Zhu-qian, MEI Guang-gui. A new technology for preparation of active zinc oxide and manganese oxide by hydrometallurgy (II) [J]. China's Manganese Industry, 1994, 12(1): 38-41.
- [4] HUANG Xiao-zhong, TANG Mo-tang. The study on a new technology for MnZn ferrite being directly made from ores [A]. ICNMP-CONF95 Proceedings [C]. Shanghai, 1995.
- [5] 唐谟堂, 彭长宏, 杨声海. 钢铁厂烟尘直接制取低功耗软磁铁氧体[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(3): 242-244.  
TANG Mo-tang, PENG Chang-hong, YANG Sheng-hai. The preparation on MnZn soft magnetic ferrite from steel plant dust [J]. J Cent South Univ Technol (Natural Science), 2003, 34(3): 242-244.
- [6] PENG Chang-hong, TANG Mo-tang. Research on bench experiments to fabricate low cost soft magnetic ferrite by using direct method [J]. Hydrometallurgy, 2003, 34(3): 242-244.
- [7] 黄小忠, 唐谟堂. 由软锰矿、闪锌矿、铁屑直接制取锰锌铁氧体软磁材料新工艺研究[J]. 中国锰业, 1996, 14(1): 42-44.  
HUANG Xiao-zhong, TANG Mo-tang. A novel process of manufacturing MnZn ferrite from pyrolusite sphalerite and steel scraps [J]. China's Manganese Industry, 1996, 14(1): 42-44.
- [8] DUAN Xue-chen, ZHAO Tian-cong. Preparation of arsenic oxide and high purity ultrafine antimony compounds from flue dust containing arsenic and antimony [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1999, 7(3): 278-282.
- [9] Narasimha M, Yadav R, Syamsundar S. Preparation of high purity zirconia from zircon: an anion-exchange purification process [J]. Separation Science and Technology, 1994, 29(2): 249-259.
- [10] Mohammed N A, Daher A M. Preparation of high purity zirconia from egyptian zircon: an anion-exchange purification process [J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2-3): 103-107.
- [11] Tanistra I, Bodzek M. Preparation of high purity sulphate lignin from spent black liquor using ultrafiltration and difiltration processes [J]. Desalination, 1998, 115(2): 111-120.
- [12] GU Da, HE Bi, HU Li-ming. Study on the preparation of ultrafine  $\text{TiO}_2$  powders of high purity by using the phase transfer method [J]. Yadian Yu Sheng-guang, 1995, 17(5): 45-48.
- [13] Yang Z Z, Yamada H, Miller G R. Synthesis and characterization of high purity  $\text{CaTiO}_3$  [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1985, 64(12): 1550-1554.
- [14] 唐谟堂, 杨声海, 彭长宏. 硫酸盐体系中多种金属离子溶液的深度净化方法 [P]. CN 0224708.3, 2003.  
TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai, PENG Chang-hong. The Deep Purification Method for Metal Ions in the Solution Containing  $\text{SO}_4^{2-}$  [P]. CN 0224708.3, 2003.
- [15] 宋彭生, 傅宏安. 四元交互体系  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  25 °C 相关系研究 [J]. 无机化学学报, 1991, 7(3): 344-348.  
SONG Peng-sheng, FU Hong-an. Solubility and properties of the solution in the system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  25 °C [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1991, 7(3): 344-348.
- [16] Harvie C E, Weare J H. The prediction of mineral solubility in natural water: the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system from zero to high concentration at 25 °C [J]. Geochim Comochim Acta, 1980, 44(7): 981-997. (编辑 李向群)