

水盐体系相图

赵天源 曾之平 任保增 李伟然 合编

化学工业出版社

水 盐 体 系 相 图

赵天源 曾之平 合编
任保增 李伟然

化学工业出版社
· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水盐体系相图/赵天源等编. — 北京: 化学工业出版社,
1995.9

ISBN 7-5025-1559-3

I. 水… II. 赵… III. 盐化工-热力学-相图-高等学校
-教材 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 10284 号

出版发行: 化学工业出版社
(邮政编码 100029 北京市朝阳区惠新里 3 号)
社长: 倬培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所
印刷装订: 北京昌平百善印刷厂
版 次: 1995 年 9 月第 1 版
印 次: 1995 年 9 月第 1 次印刷
开 本: 787×1092 1/32
印 张: 4.375
字 数: 94.5 千字
印 数: 1-3000
定 价: 6.50 元

前 言

根据 1984 年化工部教育司召集的部属五所院校化工热力学教师代表会议的决定，在无机化工专业“化工热力学”课程外另开设“水盐体系相图”课。讲课 20 学时左右，教材各校自行解决。为此，编写了此讲义，从 85 级同学开始试用。本书就是以此讲义为基础编写而成。

本书主要内容是三元和四元水盐体系相图，包括相图绘制、理解及应用的基本方法和原理。力争使同学掌握理论分析的基础知识和运算技能。

本书以编者多年的讲稿为基础，同时参考了这方面的新著。为使读者在学习时巩固所学理论并掌握计算方法，本书注意加强了相图的分析 and 运用方面的内容，同时增添了共同离子盐的四元体系一节，以供部分同学选用。

由于时间仓促、编者水平有限，书中难免存在缺点和错误，希望兄弟院校阅后及时批评指正。也望读者多提宝贵意见。

编 者

1995 年 5 月

于郑州工学院

7AD 8/13

目 录

第一节 绪论	(1)
一、溶液组成的表示方法与溶解度	(1)
二、相律	(3)
第二节 三元体系相图的组成表示法和基本规律	(6)
一、三元体系的组成表示法	(7)
二、三元相图中的一些基本规则	(10)
第三节 简单三元水盐体系相图	(15)
一、恒温相图的绘制	(15)
二、恒温相图中点、线、面的含义分析	(16)
三、蒸发、盐析、结晶过程分析	(21)
四、简单三元体系多温图及冷析过程	(27)
第四节 混合盐类的分离——相图的应用与计算 (一)	(33)
一、混合盐类的分离	(33)
二、相图的计算	(38)
第五节 复杂三元水盐体系相图	(44)
一、生成水合物的三元体系和向量规则	(45)
二、生成复盐的三元体系	(50)
第六节 复盐的制取和分解——相图的应用与计算 (二)	(57)
一、复盐的制取	(57)
二、复盐的分解——由光卤石制取氯化钾	(58)
第七节 用酸性物和碱性物表示的相图	(69)
一、 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图的表示法	(69)
二、 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的恒温相图 (I)	(73)
三、 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 (I) 的多温图	(76)
四、 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 (II) 及其在碳酸氢铵生产中的 应用	(79)
第八节 具有共同离子的三种盐和水组成的四元体系	(85)
一、具有共同离子盐的四元体系三棱柱表示法	(85)
二、蒸发过程的讨论	(87)

三、应用实例	(92)
四、有复盐生成的四元体系相图 (干盐图)	(97)
五、有水合物的四元体系相图 (干盐图)	(100)
第九节 具有相互盐对的四元水盐体系	(102)
一、四元相互体系的干盐图	(102)
二、四棱柱体表示法的四元相互体系恒温相图	(105)
三、恒温蒸发结晶过程在相图上的表示	(111)
四、四元相互体系的多温图及其应用	(118)
思考题与习题	(124)
主要参考文献	(135)

第一节 绪 论

相图是研究和解决相平衡问题的重要工具。水盐体系相图在许多化学肥料和精细化工产品的生产、盐湖和碱湖的开发利用及工业废水的处理中都具有十分重要的指导作用。

所谓相图，就是体系在平衡时各相组成与条件的关系图，它是以实验测定溶解度数据为基础绘制而成的。通过相图，可以了解某一体系在指定条件下达到平衡时，该系统存在的相数；各相的组成以及相对的含量；还可以了解在不同温度及组成条件下，盐类溶解或析出的先后顺序及对应溶液组成的变化规律，从而为制定工艺流程、确定工艺条件提供依据。

相图的特点是直观，没有抽象的概念。由于相图的作出是依赖于大量的实验数据，因此其结论是可靠的。

本书主要讨论三元及四元水盐体系，力求清楚地阐明相图的绘制方法；相图中点、线、面的意义；连线规则和杠杆规则的应用原则等。掌握了相图的这些基本原理后，能够根据溶解度数据绘制出相图，看懂相图，并能根据相图对典型的工艺加工过程（如蒸发、溶解、冷析等）进行分析和计算，进而理解某些工艺生产流程的制定原则；考虑改进现有生产的途径和开发新的工艺路线（简称三会，即会制、会读、会用）。

一、溶液组成的表示方法与溶解度

溶液组成是表示体系中各个组分相对含量的物理量，通常分为容积浓度和质量浓度。所谓容积浓度是以单位容积溶液中所含某组分的量来表示的，如摩尔浓度（mol/L 溶液）。

这种表示方法，由于溶液的体积与密度有关，并且溶液的密度是随浓度和温度而变化的，使用不便，因而在水盐体系中一般不采用。

在水盐体系相图研究中，最常用的浓度表示法为质量浓度。这又可分为两类：一类是以体系总量为基准的，即某一组分的浓度是占体系总量的份数来表示，如大家熟悉的质量百分浓度和摩尔百分浓度。另一类是以部分体系为基准的，即某一组分的浓度是占其在一定量的溶剂或一定量的溶质中的量来表示的，如 100g 溶剂 (H_2O) 中所含某溶质的量 (g) 或 100g 干盐中所含某物质的量 (g) 等。

浓度的这两类表示方法可以互相转换。例如一个以质量百分浓度表示的含有 NaCl 5%、KCl 15% 和 H_2O 80% 的溶液，以 [g 盐/100g 水] 的浓度单位表示时：

$$\text{NaCl 的浓度: } 5 \times \frac{100}{80} = 6.25 \text{ [g/100g 水]}$$

$$\text{KCl 的浓度: } 15 \times \frac{100}{80} = 18.75 \text{ [g/100g 水]}$$

若以 [g/100g 干盐] 表示时：

$$\text{NaCl 的浓度: } \frac{5}{5+15} \times 100 = 25 \text{ [g/100g 干盐]}$$

$$\text{KCl 的浓度: } \frac{15}{5+15} \times 100 = 75 \text{ [g/100g 干盐]}$$

$$\text{H}_2\text{O 的浓度: } \frac{80}{5+15} \times 100 = 400 \text{ [g/100g 干盐]}$$

在不同类型的相图中将会用到不同的浓度表示方法。

溶液与固体盐达到平衡时的浓度就是该盐的溶解度。溶液中的浓度低于溶解度则称该溶液为不饱和溶液。有时，溶

液的浓度可以大于溶解度，此时的溶液称为过饱和溶液。过饱和溶液是不稳定的，在遇到振动、搅拌或投入小块溶质的晶体的情况下该状态会被破坏而析出过量的溶质。有时过饱和现象能长期保持，这种现象称为介稳定平衡，体系处于介稳定平衡时的状态称为介稳状态。

应当指出，溶解度对温度是敏感的，而与压力的关系不大。图 1-1 画出了一些盐的溶解度随温度变化的情况。每条曲线表示一种盐的溶解度曲线。图中的曲线大致分 3 种类型。一类随温度的升高溶解度增加很快（如 KNO_3 、 NH_4HCO_3 ）。另一类（如 K_2SO_4 ）温度变化时溶解度变化不很大，溶解度曲线近于平直。还有一种情况比较特殊，即图中的 Na_2SO_4 。溶解度曲线的曲折反映出水合物与无水物在性质上的变化。因而，在研究液-固平衡时，必须指明温度条件，而压力条件却往往可忽略。

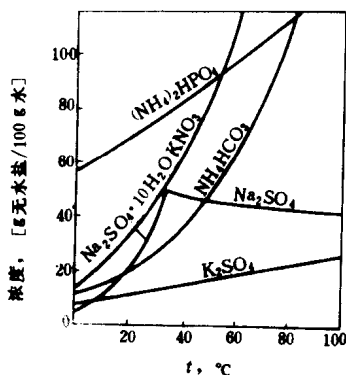


图 1-1 一些盐在水中的溶解度曲线

二、相 律

相律就是相平衡定律，它反映多相系统处于相平衡状态的规律性，是一项应用相当广泛的定律。盐类在水中的溶解在达到平衡时亦受“相律”支配。根据相律，系统中的相数

(P) 和构成系统的独立组分数 (C) 与自由度 (f) 的关系式为：

$$f = C - P + n$$

即 自由度 = 独立组分数 - 相数 + 外界影响因素
 式中, n 表示能够影响系统平衡的外界因素, 一般指系统的温度及压力, 故此时 $n=2$ 。在对仅研究液-固平衡的体系——凝聚体系, 因一般不考虑气相, 故压力对体系平衡的影响可忽略, 也就是说, 压力可以不作为一个变量去考虑。因而, 在水盐体系的相律公式中, $n=1$, 即相律公式可写作:

$$f = C - P + 1$$

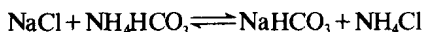
P 为相数, 即是指由相界面分开的均匀部分 (物理性质及化学性质完全相同), 这里不仅指气、固、液三相, 亦包括固态中出现的二相或三相。如盐和冰虽同是固相, 但相数 $P=2$ 。通常在平衡体系中, 有 n 种固态物质就存在 n 个固相, 对于液体, 通常为一相, 但也有不互溶的两种液体形成两相的情况 (如 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ 与 NH_3 就可形成不互溶的两个液相)。

C 为独立组分数, 即能够表示形成该平衡体系中各相组成所需要的最小的化学纯物质的数目。如果各组分不发生化学反应, 则独立组分数就等于组分的数目; 如果各组分中能发生化学反应, 则独立组分数应为物质数减去能够形成的独立反应数。如 Na_2SO_4 的水溶液显然是一个二元体系; 若体系中有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出时, 该体系的组分数变成 3。但因为存在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的反应式存在, 故独立组分数仍是 2。

一个具有共同离子的两种盐与水形成的体系 (如 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$) 是三组分系统又称三元体系。

对于一个没有共同离子的两种盐与水形成的体系, 如 $\text{NaCl-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 构成的体系, 因这两盐在水溶液中起

化学反应生成另外两种新盐:



这两种盐以化学平衡而互相依存, 其中的任一种盐的组成可由其他 3 种盐表示, 故独立组分仅为 3 个, 加上水则该系统的独立组分为 4, 称为四组分系统或四元体系 (这种体系又称为具有盐对的四元交互体系, 如该体系的 NaCl 与 NH_4HCO_3 之摩尔比等于 1:1, 也可以是三元体系)。

另外, 对于一个具有共同离子的 3 种盐和水所组成的系统, 如 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 构成的系统也称为四组分系统或四元体系。

在盐水系统中有一种便于记忆的规则: 盐水系统的独立组分数等于系统中所包括的各种离子的种数 (不包括水离解的 H^+ 、 OH^-)。

f 为自由度, 是指不引起相变化 (或平衡体系不受破坏) 条件下, 在一定范围内, 可以自由改变的独立变量数目。此处的独立变量数即是指盐水体系中盐的浓度或温度。

$f=0$ (即自由度为零) 时, 说明该系统所有的变量 (温度及盐的浓度) 都是不可改变的, 如其中某一个变量发生变化, 该平衡体系就被破坏, 不是有新相生成就是有旧相消失, 因而称无变量系统。

$f=1$ (即自由度为 1) 时, 说明该系统只能在一定的范围内改变一个变量而维持平衡系统不被破坏, 故称单变量系统。

其他情况与此类似。

第二节 三元体系相图的组成

表示法和基本规律

水和具有共同离子的两种盐即构成一个三组分体系，简称三元体系，如 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 等。在三元体系中，除两种盐本身外，它们还可能生成水合物及复盐等。

对于三元水盐体系，独立组分数 $C=3$ ，由相律公式可得出：

$$f = C - P + 1 = 3 - P + 1 = 4 - P$$

由该式可知，在 $f=0$ 时， $P=4$ ，说明对三元体系最多可以有四相共存，即在特定的温度下，一个饱和溶液可以和 3 个固相共存，或者说该体系在有四相存在时，最多只能有 3 种固相。

由上式还可知， $P=1$ 时， $f=3$ ，说明三元体系的单相体系必须同时指定温度及两个浓度才能确定该体系的状态。也就是说，要想全面表达该系统相平衡的变化规律，必须要用三维坐标的立体图表示，这显然是很不方便的。因此，通常将温度固定，只研究在某一温度下三元体系的相平衡与组成的关系，此时，最大的自由度数为 2，就可以用平面图来表示。这种固定温度下用平面表示的三元体系相图就称为三元恒温相图。

恒温相图因温度一定，体系的自由度等于 2 是指两个独立的组分浓度，因而，三元体系的表示法就成了三元体系的组成表示法。这种表示方法有 3 种：等边三角形法、直角等腰三角形法和直角坐标法。

一、三元体系的组成表示法

1. 等边三角形表示法

如果溶液的浓度以质量或摩尔的百分数表示，那么，一个三元体系可用等边三角形表示。

等边三角形表示法如图 2-1 所示。三角形的各顶点分别代表纯组分 A、B、C。每一边代表二元体系 A-B、B-C、C-A，而三角形内各点代表三元混合物，这是等边三角形具有如下的几何特性所决定的。

通过等边三角形内任意一点作 3 根平行于各边的直线，则在各边上所截取线段之和等于三角形一边之长。

如图 2-1(a) 中的一点 P，可过 P 点作 3 条边的平行线，在其他边上所截取的远离顶点的长度分别是 a 、 b 、 c （注意： $a+b+c=AB=BC=CA=100$ ），从而可立刻读出混合物（P 点）中 A 组分含量为 50%，B 组分含量为 30%，C

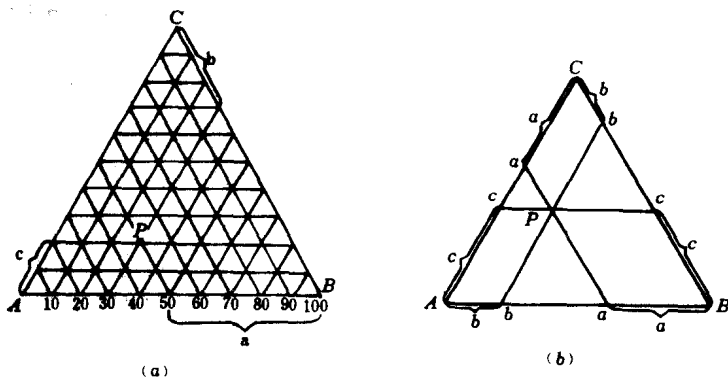


图 2-1 三元相图的等边三角形表示法

组分含量为 20%。

反之，如果已知某体系含 A 组元为 $a\%$ ，B 组元为 $b\%$ ，C 组元为 $c\%$ ，要在相图上定出这一体系的组成点时，可先将每条边均分 100 等分。先在 AC 边上从 A 点起截取线段长 c ，再过其终点作 AB 边平行线 cc ，在 AB 边上自 A 点起截取线段长 b ，再过终点作 AC 边的平行线 bb ， bb 与 cc 的交点 P 即为所求的组成点，如图 2-1(b) 所示。

因为三元体系中的 3 种组元浓度之和为 100，故只要确定两种组元的百分含量，第三种组元的百分含量也就随之确定了。所以由某一体系的组成确定在图中的位置时，只要用其中任两种组元的百分含量作平行线就行了。至于用哪两种组元的百分含量，可根据方便与否而定。

等边三角形表示法的优点是可以直接从图上读出 3 个组元的百分含量，但必须用等边三角形坐标纸。这种表示法作出的相图匀称，通常多用于理论研究。在缺乏等边三角形坐标纸情况下，可以采用等腰直角三角形表示法。

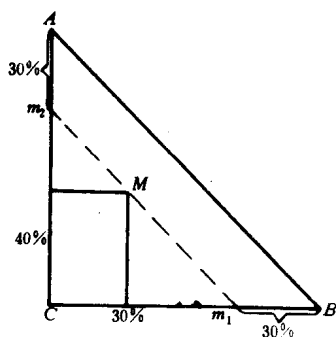


图 2-2 等腰直角三角形表示法

2. 等腰直角三角形表示法

组成图用等腰直角三角形表示与用等边三角形表示相似，见图 2-2。

纵直角边表示组元 A 的浓度，横直角边表示组元 B 的浓度，两直角边均分为 100 等分。如一体系含 40%A、

30% B、30% C,要在图上定其位置时,可定出横直角边为30、纵直角边为40的 M 点。即为体系的组成点。反过来,如果要从相图上的任一组分点 M 读得各组元的含量,只要读取两直角边的读数即可。在这种组成图上,组元 C 的含量可以从100减去 A 、 B 的含量得出;或通过 M 点作斜边的平行线交 AC 、 BC 边于 m_2 、 m_1 ,从 Am_2 或 Bm_1 线段的长度得出。

直角等腰三角形表示法可以用普通直角坐标纸作图,这是它的最大优点。但读取坐标原点所表示的那种组元的含量稍欠方便。

3. 直角坐标系

采用直角坐标法表示三元体系一般有两种方法。它们所取的基准与前两种不同,但其共同优点是可使用普通的方格纸。

(1) 以水量为基准的直角坐标法

该表示法的横坐标表示100g(或 mol)水中 A 盐的量(g 或 mol),纵坐标表示100g(或 mol)水中 B 盐的量(g 或 mol),见图 2-3。

从图中可看出,溶液中含盐量越多,则其组成点离原点愈远。因此,两种纯盐的组成点在无限远处,而纯水组成点显然在坐标的原点处。

如已知某体系的组成 B 为 25g/100g 水, A 为 30g/100g 水,可很容易确定该体系的组成点为图中的 P 点。反之,

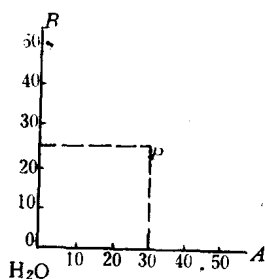


图 2-3 直角坐标表示法
(以水量为 100)

图中的任意一点所代表的体系的组成也可读出。

此表示法比较灵活，因为可根据需要将图形部分地进行放大，所以运用于溶解度较小或溶解度曲线比较复杂的体系相当方便。

(2) 以干盐为基准的直角坐标法

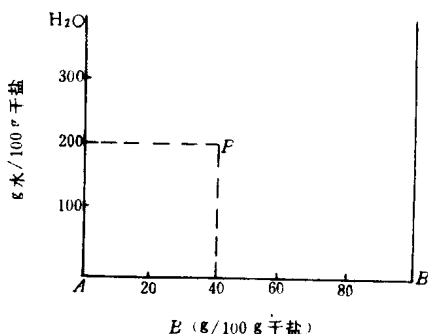


图 2-4 直角坐标表示法 (以干盐为 100)

体系中含 H_2O 越多，则组成点越靠上。因而，纯水的组成点在无限远处且没有确定的位置。

如果溶液浓度是以 100g (或 mol) 干盐 (即 A 盐 + B 盐) 中所含某组元的量 (g 或 mol) 表示，该体系的组成表示法采用图 2-4 的直角坐标法。该方法的横轴表示两种干盐的组成。而纵轴表示 [g

二、三元相图中的一些基本规则

三元相图中的基本规则主要是指联线规则和杠杆规则。它们是运用相图进行分析和计算的工具，无论对绘图、看图和用图都是很有用的。这些基本规则稍加修改后也适用于四元和五元相图。

1. 联线规则

有两个不同组成的体系，在相图上分别以 M (组成为 $a_M\% A, b_M\% B$) 和 N (组成为 $a_N\% A, b_N\% B$) 表示，当这

两个体系混合成为一个新体系 L (组成为 $a_L\% A, b_L\% B$) 时, 则 L 的组成点必落在 MN 联线上, 且 L 必介于 M, N 两点之间, 这称为联线规则。 M, N, L 既可以是单相体系, 也可以是多相体系; 既可以是一种纯物质, 也可以是多元混合物。反之, 当一个体系 L 分解为两个不同组成的体系 M, N 时, 则 M, N, L 三点也必然处于一条直线上, 且 M, N 两体系的组成点分居于 L 组成点的两侧, 参阅图 2-5(a) 和 (b)。

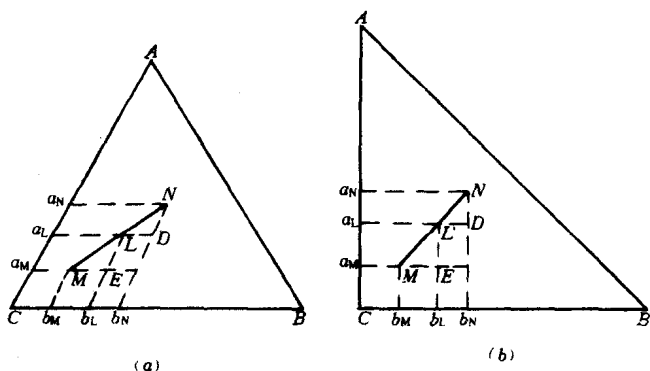


图 2-5 杠杆规则和联线规则的图示

2. 杠杆规则

体系 M 和体系 N 混合成为一个新体系 L 时, 组成点 L 和组成点 M, N 的距离与体系 M, N 的数量成反比。即 M 与 N 数量之比等于 LN 线段长与 ML 线段长之比, M 与 L 数量之比等于 LN 线段长与 MN 线段长之比, N 与 L 数量之比等于 ML 线段长与 MN 线段长之比, 这即称为杠杆规则。如果令体系 M 的数量为 G_M , 体系 N 的数量为 G_N , 体系 L 的数量为 G_L , 则杠杆规则可以用数学式表示如下: