

中国纯碱工业协会推荐

纯碱行业人员进修教材之五——工程技术人员读本

纯碱生产相图分析

吕秉玲 林志祥 编著



1

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是中国纯碱工业协会推荐并组织编写的纯碱行业人员进修教材之一(其他各册已由辽宁科技出版社出版)。主要介绍纯碱、清碱、倍半碱及苛化烧碱生产过程及天然碱加工过程,纯碱生产中副产品加工过程中相图知识的实际应用。

为了便于读者更好地掌握和运用相图指导生产,书中扼要地讲述了相图的基本知识,如相律,相图的绘制及蒸发、加水、加盐和结晶过程的表示方法,物料衡算规则等。而主要内容是讲述如何利用相图来讨论各种生产方法的工艺条件。

本书可供从事纯碱生产、研究、设计的工程技术人员阅读,也可供有关院校师生参考。

纯碱生产相图分析

吕秉玲 林志祥 编著

责任编辑:叶铁林

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/8}$,印张 $9^{1/4}$ 字数269千字

1991年7月第1版 1991年7月北京第1次印刷

印 数 1-4,800

ISBN 7-5025-0928-3/TQ·542

定 价7.70元

序

许多人觉得“相图深奥难懂，用它来解决生产中的实际问题有一定的困难。”而实际上，相图只是溶解度数据的图形化，它只用到平面几何和投影几何的一些基本知识，并没有什么高深的理论。之所以对相图的运用感到困难，是由于没有一本深入浅出、理论结合实际的读物。

在60年代，编者之一曾在大连化学工业公司（原大连化工厂）为制碱工程技术人员讲授过“制碱相图”。在讲授过程中加深了上述的认识，从那时起曾经几度想写一本这方面的专著。近几年来，我们一直从事制碱工业有关的相图的研究和生产实践，更加强了写这本书的迫切感，适逢纯碱工业协会襄助其事，我们欣然应诺。本书如能对从事制碱的同行有所帮助，是我们的最大心愿。

对纯碱工业协会的大力支持，尤其是陈欽文同志为此书出版作了大量工作；本书成稿后，胡维杰副教授阅后提出了宝贵意见。在此一并表示衷心的感谢。

编 者

一九九〇年八月

目 录

第一章 盐水体系的一些基本概念	1
第一节 相律	1
一、相	1
二、独立组分	2
三、自由度	3
四、相律的推导	4
第二节 溶解度的表示法及单位换算	6
第二章 二元盐水体系相图及其应用	8
第一节 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 相图和 NH_4Cl 的精制	8
一、相图的绘制和二元体系相图的杠杆规则	8
二、各种化工过程在相图上的表示	11
三、粗氯化铵的精制和相图计算	12
第二节 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系相图及各种水合碱的制造	14
一、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图	14
二、相图的应用——洗涤碱的制备	17
第三节 $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 二元盐水相图及其应用	17
一、 $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 二元盐水体系相图	17
二、相图的应用	18
第四节 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图及其应用	20
一、 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图	20
二、相图的应用	23
参考文献	23
第三章 三元盐水体系相图及其应用	24
第一节 三元盐水体系相图通论	24
一、三元盐水体系相图表示法	24
二、三元盐水体系相图的连线规则和杠杆规则	28
第二节 $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图和热法氯化铵生产——简单三元体系相图的应用实例	30

一、 $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图	30
二、各种化工过程在相图上的表示	32
三、热法生产氯化铵的相图分析	35
四、相图计算	38
第三节 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图——有水合盐的三元体系相图 的应用实例	40
第四节 由氨碱法蒸馏废液制取氯化钙的相图分析——有水合盐的三元 体系相图的另一应用实例	44
一、生产工艺简述	44
二、相图分析和计算	44
第五节 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图和芒硝碱的分解工艺——复盐分 解的实例	48
一、 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图	48
二、芒硝碱分解的相图分析	52
三、相图计算	54
第六节 重碱的湿分解和湿分解液重碳酸化	59
一、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图	59
二、倍半碱生产过程相图分析和计算	61
三、洁碱生产过程相图分析	64
四、重碱湿分解液用于苛化法制烧碱	65
第七节 烧碱溶液溶采天然碱的相图分析	65
一、相图的构成	66
二、烧碱溶液溶采天然碱的过程分析	70
参考文献	71
第四章 拟三元体系相图在苛化法烧碱生产中的应用	72
第一节 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 拟三元体系相图在纯碱液苛化中的应用	72
第二节 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4-48\%\text{NaOH}$ 拟三元体系相图	77
参考文献	79
第五章 相互盐对系相图	80
第一节 四棱柱图	80
一、四棱柱的底	80
二、相互四元体系的等温立体相图	83
三、干盐图和水图	87

四、干盐图上的等水线	90
第二节 四元相互体系相图的性质	90
一、稳定盐对与不稳定盐对	90
二、连线规则和杠杆规则	91
第三节 各种化工过程在相图上的表示法	94
一、蒸发过程	94
二、加盐过程	100
参考文献	101
第六章 氨碱法制纯碱的相图分析	102
第一节 由 Na^+ 、 NH_4^+ // Cl^- 、 HCO_3^- - H_2O 四元相图分析钠利用率	103
一、钠利用率及氨利用率的计算式及其在干盐图上的表示法	103
二、三盐共饱点 P_1 、 P_2 的钠利用率与氨利用率	107
三、不同温度下 P_1 点和 P_2 点的钠利用率和氨利用率	108
四、IV- P_1 线的组成及 U_{Na} 、 U_{NH_3}	108
五、 NaHCO_3 结晶区内的液相组成及 U_{Na} 、 U_{NH_3}	112
第二节 碳酸化过程相图分析	115
一、碳酸化取出液温度	115
二、30℃下碳酸化母液的组成	117
第三节 氨盐水中最佳氨盐比	123
第四节 碳酸化温度对钠利用率的影响	128
参考文献	131
第七章 联合法制纯碱的相图分析	132
第一节 联合法制纯碱相图表示法	132
第二节 联合法制纯碱原则流程在相图上的表示	136
第三节 两次吸氨、一次碳酸化、一次加盐联合法制碱工艺	138
一、工艺过程	138
二、氯化铵结晶的并流流程相图分析	140
三、氯化铵结晶的逆流流程相图分析	141
四、降温、吸氨结晶氯化铵原理	144
第四节 联合法制纯碱和氯化铵过程工艺条件相图分析	145
一、母液I和母液II的最理想组成	145
二、制碱过程碳酸化温度	146
三、制氯化铵过程中的冷析温度及母液II的氨含量	147

四、母液 I 和母液 II 组成的相图分析	149
第五节 相图计算	151
一、制氯化铵全过程	151
二、制碱过程	152
三、制碱过程的实际吸氮量	153
四、并流流程氯化铵结晶过程冷析和盐析的相图计算	155
五、制碱中碳酸化液的组成	160
参考文献	162
第八章 以芒硝为原料联合制取纯碱和硫酸铵的相图分析	163
第一节 Na^+ 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系相图	163
第二节 氨硝卤水碳酸化过程	174
第三节 冷法分离硫酸铵过程	187
一、低温冷析 NH_4HCO_3 和 Na_2SO_4	187
二、高温蒸发结晶 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	190
第四节 热法分离硫酸铵和硫酸钠	192
参考文献	194
第九章 天然盐碱卤碳酸化法和蒸发法加工的相图分析	195
第一节 相图表示法	195
一、立体图和投影图	195
二、连线规则和杠杆规则	199
第二节 NaCl - Na_2SO_4 - NaHCO_3 - Na_2CO_3 - H_2O 体系相图	202
第三节 天然盐碱卤的重碳酸化加工	209
第四节 天然盐碱卤的部分重碳酸化法加工	218
第五节 Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaCl - H_2O 四元相图及天然盐碱卤重碳酸化母液的分离	222
参考文献	223
第十章 加氨碳酸化法加工天然盐碱卤的相图分析	224
第一节 Na^+ 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系相图	225
第二节 加氨碳酸化法过程的相图计算示例	228
第三节 盐碱卤加氨碳酸化的最适宜条件	235
一、减少盐碱卤的含水量可以提高钠利用率	235
二、增加吸氮量可以提高钠利用率	236
三、在碳酸化塔中加固体 NaCl 和 Na_2SO_4 提高钠利用率	238

参考文献	241
附表 1 NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O体系的溶解度	242
附表 2 Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O溶解度	245
附表 3 NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O系统溶解度数据	248
附表 4 Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ // Cl ⁻ 、HCO ₃ ⁻ -H ₂ O体系15℃, 0.098MPa时的溶解度	251
附表 5 20℃、30℃、p _{CO2} = 0.245MPa时的Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ // HCO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ -H ₂ O体系溶解度	252
附表 6 NH ₄ ⁺ 、Na ⁺ // HCO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、NH ₃ -H ₂ O体系的溶解度数据	255
附表 7 40~-17℃的Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ // HCO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ -H ₂ O体系溶解度 ...	260
附表 8 Na ₂ SO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O体系溶解度	275
附表 9 Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ // Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻ -H ₂ O体系溶解度(35℃) ...	276
附表10 NaCl-Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ 系统的溶解度数据	278
附表11 100℃时的Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaCl-H ₂ O系统溶解度数据	285

第一章 盐水体系的一些基本概念

本书是用相图对盐、碱类的生产流程和生产条件进行分析。纯碱 (Na_2CO_3)、洁碱 (NaHCO_3)、倍半碱 (NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $2\text{H}_2\text{O}$) 实质上都是碳酸盐，所以它们和水构成的相图都是盐水相图。

盐类之所以能从几种盐的混合溶液中以纯态析出，是由于它们的溶解度各不相同，而且随温度的变化也有区别。在工业生产上就是利用这种变化规律从混合溶液中制取盐碱的。为了研究盐类的溶解度变化规律，最方便的办法是将溶解度绘制成为相图。

相图对于从事盐碱生产的工程技术人员来说，是一种重要的知识。相图可以帮助我们从盐类混合物中一一分离出纯盐；制备盐类的水合盐；从单盐制备各种复盐；有时反之，将复盐分解为单盐。相图不仅告诉我们应该如何安排生产流程、如何选择生产条件，而且还可告诉我们，为了制备合格的产品，应该蒸发多少水量或者添加多少水量。

第一节 相 律

异相平衡中，在自由度、相数和组分数之间存在着一定的关系，这个关系称为相律。在论述相律以前，我们得首先定义一些术语。

一、相

相是一个不均匀体系中的均匀部分，各相之间存在着明显的界限，可借助肉眼或各种仪器将各种不同的相予以区别。各种气体，通常都是互相均匀混合的，所以不论气体种类多少，只有一个气相。至于液体，如果彼此混溶，就是一个相。但有时也可以彼此分层，例如煤油和水，彼此分离成为两个相。除一些极个别的情况以外，盐类的水溶液都只能是一个液相。至于固体，体系中有几种固体物质就是几个

固相，因为各种固体物质都是彼此不相混溶的。但当形成固溶体时却成了一个相。

二、独立组分

一个体系是各种化学物质的混合体、混合体中的每种化学物质当其各自独立时，称为体系的独立组分。但如果与其它物质发生联系，就不再是独立组分了。例如在 Na_2CO_3 和水体系中，可以生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等水合盐，由于这些水合盐都是由 H_2O 和 Na_2CO_3 作用生成的，所以只有 Na_2CO_3 和 H_2O 是独立组分，而这许多水合盐就不再是独立组分了。正由于如此， $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系是二独立组分体系，或简称为二元体系。

再举一个例子，碳酸钙煅烧成为石灰和二氧化碳 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ，体系中虽然有三种物质，但在平衡时其中任何一者可以由其它二者生成的。因此此体系中，只有两种物质是独立组分，所以也是一个二组分体系。至于将哪两种物质作为独立组分是随意的，要看如何研究最为方便而定。

在复杂的情况下要决定体系的独立组分数目，有时是很困难的。因此，有人提出了如下确定独立组分数目的简易方法：

$$C = N - (s + r)$$

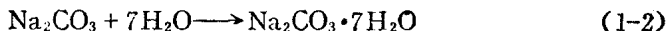
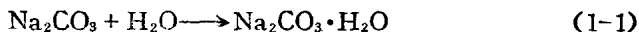
式中 C ——独立组分数；

N ——体系中的化学物质种类数；

s ——体系中能进行的化学反应数；

r ——限制条件数。

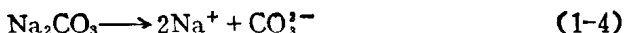
例如在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中，有 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 五种物质 $N=5$ ，但由于存在着下列三个化学反应：



故 $S=3$ ，因此独立组分数 $C=5-(3+0)=2$ 。

也许有人会从另一个角度提出疑问：在水溶液中， Na_2CO_3 是电

离的:



那么在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,至少有 Na_2CO_3 、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 H_2O (不计各种水合盐)四种物质,怎么可以认为是二元体系呢?如果考虑电离的话,那么就应该考虑(1-4)这样一个化学反应,即 $S=1$,此外,还存在着电中性的限制,即阳离子的电荷数等于阴离子的电荷数, $2[\text{Na}^+] = [\text{CO}_3^{2-}]$,这是一个限制条件,即 $r=1$,故

$$C = N - (S + r) = 4 - (1 + 1) = 2$$

仍为二元体系。也许有人从 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液之呈碱性反应出发,认为 Na_2CO_3 是强烈按下式水解的:



故认为在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,除 Na_2CO_3 、 H_2O 、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 以外,还有 HCO_3^- 和 OH^- ,体系的总化学物质数为 $N=6$,此时体系的独立组分数还能保持为2而不变吗?由于体系中有(1-4)、(1-5)两个化学反应,故 $S=2$;又由于正负电荷相等和 $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$ 的限制 $r=2$,所以 $C=6-(2+2)=2$,仍为二元体系。

对于盐水体系,其独立组分数可以用下列更简化的法则来加以判断:体系中各种盐的不同离子数(不考虑它们进一步电离和水解生成的离子数)即为体系的独立组分数。例如在 $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,存在着 Na^+ 、 Cl^- 和 HCO_3^- 三种离子,故为三元体系。在 $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系中,存在着 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 NH_4^+ 四种离子,故为四元体系。应用这一规则时, H_2O 就不再重复计算为一组分了。此时还应特别注意,如果考虑 HCO_3^- 的电离和水解 $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (1-6) 和 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (1-7) 而计入 CO_3^{2-} 、 H^+ 、 OH^- 和 H_2CO_3 四种离子和分子的话,那么必须运用 $C=N-(S+r)$ 进一步考虑化学反应数(1-6)、(1-7)和限制条件数-电中性及 $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w$ 。

三、自由度

所谓的自由度是指体系达到平衡时,不引起新相产生和旧相消

失的情况下，可在一定范围内自由改变的独立变量数目。

四、相律的推导

相律是Gibbs用热力学原理推导而得。暂设一个封闭体系，由两个相组成，当它们达到相平衡以后，一个相的每一组分必须与另一个相中的同一组分处于平衡。如果将这一封闭体系中每一个相分别取作能向其它相传递物质的敞开子体系，则对每个相可以写出

$$d(nG)^{\alpha} = -(nS)^{\alpha}dT + (nV)^{\alpha}dp + \sum \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha} \quad (1-8)$$

$$d(nG)^{\beta} = -(nS)^{\beta}dT + (nV)^{\beta}dp + \sum \mu_i^{\beta}dn_i^{\beta} \quad (1-9)$$

式中上标 α 、 β 表示两个相。由于两相的温度和压力都是相同的，故 $dT=0$ ， $dp=0$ ，因此体系中总自由能的变化为：

$$dG = d(nG)^{\alpha} + d(nG)^{\beta} = \sum \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta}dn_i^{\beta} = 0 \quad (1-10)$$

但是由于没有化学反应，故一个相中 i 组分的减少必等于另一相中 i 组分的增加，即 $-dn_i^{\alpha} = dn_i^{\beta}$

$$(1-11)$$

将 (1-11) 代入 (1-10) 即得：

$$\sum (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta})dn_i^{\alpha} = 0 \quad (1-12)$$

故

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

推而广之，如果体系为 P 个相、 C 个组分，根据平衡原则，就可以列出下列等式：

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^P \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \dots = \mu_2^P \\ &\vdots \\ \mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\beta} = \dots = \mu_C^P \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

对相同温度和压力的多相体系，当体系中每种组分的化学位相同时，该体系就达到了平衡。

从 (1-13) 式可以看出，对任一组分 i ，在 P 个相中有 $(P-1)$ 个等式，故对 C 个组分，共有 $C(P-1)$ 个等式。这是限制各相中的每一组分独立变化的。

对于每个相，每个组分都有各自的浓度，因此 C 个组分就有 C 个浓度，但这 C 个组分中只有 $(C-1)$ 个浓度是可以变化的，当 $(C-1)$ 个组分的浓度决定以后，第 C 个组分的浓度就随之而定。举例来

说, 在一个A、B、C组分的三元体系中, 以质量%表示时, A为10%、B为20%, 则C必然就是70%。这就是说表示每一个相中C个组分的浓度只有 $(C-1)$ 个项是浓度变量。如有 P 个相, 则一共只有 $P(C-1)$ 个浓度变量。浓度变量称为内部变量。此外, 可以使体系中各相的浓度受到影响的物理条件有温度、压力、静电场、磁场、辐射强度等等。但只有温度和压力对体系的平衡有明显的影响, 其它各种外界变量的影响都是很微弱, 可略而不计的。因此讨论影响平衡的外界变量时, 只考虑温度和压力两个变量。

从上面的内外总共变量中减去相互联系的浓度变量, 就是平衡体系的独立变量的数目或称为自由度 F , 即

$$F = p(C-1) + 2 - C(p-1) = C - p + 2 \quad (1-14)$$

这一关系式即称为相律。式中的2即代表温度与压力这两个影响相平衡的外界因素。

例如水, 当有气液两相共存时, 由于 $C=1$ 、 $P=2$, 故自由度 $F=1-2+2=1$ 。这表明温度与压力两者中只有一者可以独立变化, 即一个温度就有一个对应的压力; 反之, 一个压力就存在一个对应的温度。即其中一者是独立变量, 另一者是随之变化的因变量。

又如: $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 当气、液和 NaCl 固体三相共存时, $C=2$ 、 $P=3$ $F=2-3+2=1$, 表示只有一个变量。当温度取作独立变量时, 液相中 NaCl 的浓度和气相中水蒸汽的压力都随之固定, 不允许变化。

$F=C-p+2$ 这样一个表达式, 可以应用于有气相参加平衡的体系。但对盐水体系来说, 通常不去研究气相的组成; 由于压力对液固平衡的影响也极为微弱而不予以考虑。因此就把压力这一外部变量和气相都不予考虑。这样相律就成为

$$F = C - P + 1 \quad (1-15)$$

必须强调指出, (1-15)式中的相数 P 与(1-14)式的相数 P 不同,

(1-15)式中的 P 不包括气相在内; 而在应用(1-14)式, 在计算相数却把气相考虑了进去。(1-15)式是只研究液固相平衡的, 称为凝聚体系相律。

在应用凝聚体系相律时，必须要确认压力对溶解度不发生影响以后，才可应用。

例如在研究 $\text{NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ 体系的液固平衡时，由于 NaHCO_3 或 NH_4HCO_3 会分解逸出 CO_2 气体，从而会影响到液相中 NaHCO_3 或 NH_4HCO_3 的溶解度（实际上由于逸出 CO_2 ，溶液中有部分 Na_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 生成）。所以研究时必须固定温度和压力这两个外部变量。换句话说，应该应用（1-14）式，而不应该应用（1-15）式。相反，在讨论 $\text{NaCl--H}_2\text{O}$ 体系的液固平衡时，应用（1-14）和（1-15）都是可以的。

第二节 溶解度的表示法及单位换算

在相图中应用的浓度可以用wt%、mol%、g盐/100g水、mol盐/1000g水、mol/mol干盐等单位，但不能用g/L、mol/L等浓度单位。因为后两者的浓度，当溶液混合时，体积没有加和性。

各种浓度单位可以彼此换算。浓度的换算虽然是容易的事，但因为比较重要，在这里简单加以介绍。

例如，25℃时 NaCl 和 NH_4Cl 的共饱溶液中，含 NaCl 17.28%、含 NH_4Cl 15.86%，试以其它浓度单位表示之。

解：（1）以g盐/100g水表示时

$$\text{NaCl: } \frac{17.28}{100 - (17.28 + 15.8)} \times 100 = 25.85 (\text{g}/100\text{g水})$$

$$\text{NH}_4\text{Cl: } \frac{15.86}{100 - (17.28 + 15.86)} \times 100 = 23.72 (\text{g}/100\text{g水})$$

（2）以mol盐/1000g水表示时

$$\text{NaCl: } \frac{25.85}{58.5} \times \frac{1000}{100} = 4.419 (\text{mol}/1000\text{g水})$$

$$\text{NH}_4\text{Cl: } \frac{23.72}{53.5} \times \frac{1000}{100} = 4.434 (\text{mol}/1000\text{g水})$$

（3）以mol/mol干盐表示时

$$\text{NaCl: } \frac{25.85/58.5}{25.85/58.5 + 23.72/53.5} \\ = 0.4992 (\text{mol/mol 干盐})$$

$$\text{NH}_4\text{Cl: } \frac{23.72/53.5}{25.85/58.5 + 23.72/53.5} \\ = 0.5008 (\text{mol/mol 干盐})$$

$$\text{H}_2\text{O: } \frac{100/18}{25.85/58.5 + 23.72/53.5} \\ = 6.276 (\text{mol/mol 干盐})$$

第二章 二元盐水体系相图及其应用

第一节 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 相图和 NH_4Cl 的精制

一、相图的绘制和二元体系相图的杠杆规则

不论何种相图，都要以溶解度数据为依据，而溶解度数据是由实验测得的，所以相图是一门实验性很强的学科。

由于本书是专门讨论制碱相图，所以也就限于各种盐和碱在水溶液中的平衡。

先研究 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图。各种温度下 NH_4Cl 在水中的溶解度如表2-1所示。

表 2-1 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度⁽¹⁾

温度, °C	NH_4Cl %	固相	温度, °C	NH_4Cl %	固相	温度, °C	NH_4Cl %	固相
0	0	冰	-15.36	19.65	冰 + NH_4Cl	40	31.4	NH_4Cl
-5.73	8.49	冰	-15	19.7	NH_4Cl	50	33.5	NH_4Cl
-7.63	10.93	冰	-10.9	20.3	NH_4Cl	60	35.6	NH_4Cl
-7.80	11.16	冰	-5.7	21.7	NH_4Cl	70	37.6	NH_4Cl
-8.60	12.09	冰	0	22.7	NH_4Cl	80	39.6	NH_4Cl
-10.58	14.45	冰	5	23.8	NH_4Cl	90	41.6	NH_4Cl
-11.80	15.82	冰	10	24.9	NH_4Cl	100	43.6	NH_4Cl
-12.44	16.02	冰	15	26.0	NH_4Cl	110	45.6	NH_4Cl
-12.60	16.02	冰	20	27.1	NH_4Cl	115.6 (常压沸点)	46.6	NH_4Cl
-14.03	18.30	冰	25	28.2	NH_4Cl			
-15.10	19.44	冰	30	29.3	NH_4Cl			

在坐标纸上，以纵轴表示温度，横轴表示 NH_4Cl 百分含量。横轴的左端点 NH_4Cl 百分浓度为零，表示纯水。右端点表示 NH_4Cl 为100%，故为纯 NH_4Cl 。将表中不同温度下的溶解度数据逐点描述在直角坐标中，然后用光滑曲线将各点连接起来，就可以得到 NH_4Cl 的溶解度曲线（图2-1）。

横坐标从左往右度量时为 NH_4Cl 的质量百分浓度；从右往左度量时，为 H_2O 的质量百分含量。因为两者的质量百分比之和为100%，所以横坐标上的任一点既表示 NH_4Cl 的含量也表示 H_2O 的含量。

纵坐标可以以某一方便的温度起算。

曲线AE具有双重物理意义，代表不同 NH_4Cl 浓度溶液的冰点，从这意义上理解，AE就是溶液的冰点曲线。在这条线上， NH_4Cl 浓度愈高，冰点下降愈多，但以达到E点为极限。E为低共熔点，其温度称为低共熔温度，其组成称为低共熔组成。组成和温度均有一定值。但低共熔混合物决不是化合物。

AE线也可以理解为不同温度下冰在 NH_4Cl 中的溶解度线。将固体 NH_4Cl 撒在冰上，冰就要溶解而生成 NH_4Cl 的水溶液，但在一定温度下，冰的溶解以达到冰饱和线上为止，不可能再继续溶解下去。

EB是 NH_4Cl 在水中的溶解度曲线。

在AE线上，冰固相和溶液共存；在EB线上为 NH_4Cl 固相和溶液两相共存。E点为冰、 NH_4Cl 两种固相和液相共存。在E点，根据凝聚相相律 $F = C - p + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ （盐水体系，外界影响因素压力认为零）。故E为无变量点。这就是说，E点只是出现在温度为 -15.36°C ， NH_4Cl 浓度为19.65%的这种特定场合，无一者允许变动。如果温度稍升高一点，那么冰和 NH_4Cl 这两种固相，或者冰固相，或者 NH_4Cl 固相，或者两种固相即行消失；如果温度稍微降低一点，液相就完全消失；在温度不变时，如果 NH_4Cl 浓度比低共熔组成大，则冰消失；如果 NH_4Cl 浓度比低共熔组成低，则 NH_4Cl 固相就消失。但是应该注意，往低共熔组成中加入 NH_4Cl 和冰，液相的浓度是不会变化的。

过E点作水平线将图面分成为四个区域。AE、BE与纵轴所围成的区域为不饱和溶液区；ACE为冰和溶液共存的两相区；BED区为 NH_4Cl 固相与其饱和溶液共存的两相区；CED以下则为 NH_4Cl 和冰两种固相的共存区。

设有两个温度相同而组成不同的体系P和Q。其质量分别为P和qkg， NH_4Cl 的Wt%浓度分别为 X_P 和 X_Q ，将其等温混合成一个新体系