



清

水盐体系 相图原理及运用

梁保民 编著

轻工业出版社

水盐体系相图原理及运用

梁保民 编著

轻工业出版社

内 容 简 介

水盐体系相图是物理化学中相平衡理论的一个组成部分，是盐业化工专业的一门重要的理论知识。本书阐述了水盐体系相图的基本原理及运用的基本方法，从理论到实例讨论了各种类型相图，特别是四元、五元多组分相图的绘制、认识及运用，也介绍了水盐体系相平衡的实验研究方法。本书在内容上循序渐进，深入浅出，配有练习题，具有中等文化程度便可自学。

本书可供盐业化工专业的科技人员、院校师生、技术工人阅读，也可供无机物工学、物理化学、海洋化学、盐矿地质等专业的有关人员参考。

水盐体系相图原理及运用

梁保民 编著

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32印张，19²⁴/₃₂插页，2字数，435千字

1986年8月 第一版第一次印刷

印数：1-1,400 定价：4.05元

统一书号：15042·1971

前 言

水盐体系相图是以水和各种盐类组成的体系为研究对象的，它用几何图形的方法研究相平衡变化规律，是物理化学中相平衡理论的一个组成部分。

盐业化工以海水、地下卤水、湖矿盐为原料，生产食盐及多种产品，其生产过程主要涉及水盐体系的相变问题，因此水盐体系相图便成为盐业化工科技人员必备的知识。随着盐业生产向着深度和广度发展，许多经验需要上升到理论，许多课题需要研究解决，这就更需要相图理论发挥指导作用。此外，在无机盐与肥料工业、海洋化学化工、三废处理以及盐矿地质等领域，水盐体系相图也有广泛的应用。所有这些都要求从事有关专业的科技人员学习和掌握水盐体系相图知识。然而，多年来国内出版的水盐体系相图方面的专门书籍寥寥无几，且多为翻译国外的，尤其是论述四元、五元这样多组分体系相图的更少，难以满足需要。因此，作者希望本书能够对需要学习水盐体系相图知识的人们有所裨益。

本书的内容，顾名思义，主要阐述水盐体系相图的基本原理及运用相图分析问题的基本方法。书中从应用的角度讲述了相平衡、相律等基本概念，讨论了各种类型的相图，特别是四元、五元多组分相图的绘制、认识及运用。对于重要的原理，如直线规则、杠杆规则、过程向量法则等更是着重予以阐述。同时，对水盐体系相平衡的实验研究方法也作了介绍。

虽然水盐体系相图的知识是在高等院校有关专业中讲授

的，比较抽象，但是从应用的角度来看，它并不艰深。根据我国科技人员的实际情况和需要，本书在内容上循序渐进，深入浅出，配备了有立体感的图示以及实例分析，并编排了一定数量的练习题(附参考答案)，以期从较低的起点出发，达到一定的高度，便于具有中等文化程度的读者通过自学加以掌握。本书可供盐业化工专业的科技人员、院校师生、技术工人阅读，也可供其他有关专业的科技人员参考。

本书承武汉地质学院北京研究生部韩蔚田同志审阅并提出了宝贵意见，谨致谢意。

由于本人水平有限，书中缺点错误在所难免，期望专家及广大读者给予指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 概述	(1)
一、水盐体系——研究对象.....	(1)
二、水盐体系组成表示方式.....	(3)
三、相与相平衡.....	(6)
四、溶解度.....	(9)
五、相图的概念.....	(12)
六、相图理论的意义.....	(13)
七、相图知识的特点.....	(15)
第二节 相图研究中的理论依据	(16)
一、连续原理及相应原理.....	(17)
二、相律.....	(18)
练习题	(24)
第二章 二元水盐体系	(27)
第一节 二元相图表示方法	(27)
一、相律特征与坐标系.....	(27)
二、相图标绘.....	(30)
第二节 简单二元相图的研究	(34)
一、点线区的意义.....	(34)
二、直线规则.....	(38)
三、杠杆规则.....	(39)
四、等温蒸发及冷却过程分析.....	(45)

五、其他坐标表示的简单相图·····	(50)
第三节 复杂相图的研究·····	(52)
一、稳定水合物与不稳定水合物·····	(52)
二、水合物溶解度曲线及几何特征·····	(56)
三、水合物相图的标绘·····	(58)
四、水合物相图的认识·····	(63)
五、稳定水合物相图的本质·····	(67)
六、不稳定水合物相图——转溶过程·····	(68)
七、具有多晶转变的相图·····	(73)
第四节 利用相图进行计算的方法·····	(76)
一、杠杆规则法·····	(76)
二、未析出组分法·····	(79)
三、物料平衡法·····	(82)
四、三种方法的比较·····	(86)
第五节 二元相图的实际应用·····	(86)
一、再制盐生产的相图分析·····	(87)
二、氯化镁生产的相图分析·····	(89)
练习题·····	(94)
第三章 三元水盐体系·····	(103)
第一节 图形表示法·····	(103)
一、三元体系的相律特征·····	(103)
二、三组分的组成坐标·····	(104)
三、空间立体图·····	(110)
四、立体图的截面·····	(116)
五、立体图的投影·····	(121)
第二节 三元等温图的研究·····	(130)
一、三元体系相平衡中的固相·····	(130)

二、等温图的标绘、认识和分类	(139)
三、两条规则在等温图中的运用	(146)
四、等温蒸发过程分析	(149)
五、零变点的研究	(158)
六、变温问题研究	(160)
七、分析问题举例	(165)
八、用碱性物及酸性物表示的等温图	(183)
第三节 三元相图的实际应用	(187)
一、钾石盐加工的相图原理	(187)
二、海水提钾洗脱液钠钾盐分离的相图原理	(189)
三、盐析法生产硫酸钠的相图原理	(194)
练习题	(198)
第四章 四元水盐体系	(211)
第一节 图形表示法	(211)
一、四元水盐体系分类和相律特征	(211)
二、组分间的关系	(212)
三、干基三角形和干基正方形	(216)
四、等温立体坐标系	(224)
五、等温立体图及剖析	(231)
六、等温立体图的投影	(237)
七、等温立体图的截面——等水线	(243)
八、多温立体图及其投影	(245)
第二节 各种类型相图的研究	(247)
一、干基图水图的标绘	(247)
二、相图的认识	(261)
三、简单系统的等温蒸发过程	(265)

第三节	过程向量法	(271)
一、	过程向量	(272)
二、	固液平衡时过程向量的分析	(273)
三、	过程向量法的应用方法	(276)
第四节	干基图水图运用要点	(280)
一、	蒸发过程分析及含水量界限点确定	(280)
二、	系统相平衡状态的确定	(289)
三、	用干基图和水图研究变温问题	(302)
四、	用干基图水图进行量的计算	(308)
第五节	交互反应转化条件的研究	(318)
一、	部分转化的过程	(318)
二、	完全转化的过程	(330)
第六节	具有冰晶的相图研究	(341)
一、	存在冰单独结晶情况的相图	(343)
二、	存在冰盐合晶情况的相图	(349)
三、	分析问题举例	(355)
第七节	正交投影图的研究	(360)
一、	正交投影图的标绘与认识	(360)
二、	正交投影相平衡状态图解方法	(367)
三、	利用正交投影图进行量计算的方法	(383)
第八节	相图分析计算的解析法	(394)
一、	解析法的原理	(394)
二、	解析法的运用	(397)
第九节	四元相图的实际应用	(405)
一、	海盐生产的相图分析	(405)
二、	加水法从人造光卤石制取氯化钾 的相图分析	(418)

三、高温盐冷冻制取芒硝的相图原理·····	(434)
四、转化法制取硫酸钠的相图原理·····	(436)
练习题·····	(444)
第五章 五元水盐体系·····	(458)
第一节 交互五元体系图形表示法·····	(460)
一、组分间关系的分析·····	(461)
二、等温立体干基图·····	(462)
三、简化干基图·····	(471)
四、水图及 Na_2^* 图·····	(480)
五、几种图形间的联系·····	(482)
六、交互五元体系的丹斯图·····	(485)
第二节 交互五元相图的运用·····	(488)
一、过程向量法的运用·····	(489)
二、蒸发析盐规律分析·····	(493)
三、相平衡界限点及状态的确定·····	(499)
四、量的计算方法·····	(512)
第三节 简单五元体系相图·····	(517)
一、等温立体干基图·····	(517)
二、简化图形·····	(519)
三、相图的运用·····	(523)
第四节 五元相图的实际应用·····	(526)
一、蒸发浓缩法从苦卤中提取氯化钾	
基本流程的分析·····	(526)
二、氯化钾生产中蒸发保温过程的分析·····	(533)
三、氯化钾生产中澄清液冷却结晶过	
程的分析·····	(540)
练习题·····	(548)

第六章 水盐体系的实验研究	(551)
第一节 相平衡数据的测定	(551)
一、等温法.....	(551)
二、多温法.....	(558)
三、固相鉴定.....	(564)
第二节 介稳平衡与介稳相图	(575)
一、介稳平衡.....	(575)
二、介稳相图.....	(579)
练习题	(582)
练习题参考答案	(582)
参考资料	(606)
附录一 水盐体系常用组成表示方式.....	(608)
附录二 某些矿物盐名称.....	(609)
附录三 盐业化工相图计算常用数据.....	(616)

第一章 绪 论

“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的,因此,科学分类就是这些运动形式本身依据其内部所固有的次序的分类和排列”^①,水盐体系相图和其他学科一样,也是研究物质运动形式和物质运动客观规律的。具体来说,水盐体系相图是用几何学,也就是图形的方法研究盐类在水中溶解度变化规律(或者说是盐类与水所形成的各种物相之间相互联系和相互转化规律)的一门知识。它是物理化学这门学科中相平衡的一部分,与数学、物理学、化学等有密切的联系。

水盐体系相图的知识广泛地用在无机盐、化学肥料以及三废处理等化工领域。作为以海水、地下卤水、盐湖、盐矿资源为原料生产多种无机盐及其他产品的盐业化工,更需要水盐体系相图基本原理和方法的指导。因此,水盐体系相图便成为盐业化工中一门重要的专业理论知识。

第一节 概 述

一、水盐体系——研究对象

在相图的学习中要接触一些术语和概念,如“体系”“系统”“相”等等。下面先从一些实例引出“体系”和“系

^① 恩格斯《自然辩证法》第227页。

统”的概念。

在生产精制食盐的过程中，是把原盐（粗盐）溶在水里制成盐水再去蒸发的。如果把原盐中含量很少的其他成分忽略不计的话，那么盐水可视为由氯化钠和水组成，浓度约为26%。医疗用的生理食盐水，浓度约为0.9%，也是由氯化钠和水组成。农业上选种用的食盐溶液，浓度约为15%，同样是由氯化钠和水组成。我们看到，它们的共同点都是由氯化钠和水组成，因此统称它们为“ $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系”，而对其中某一个，则称为该体系中的某一“系统”。这样，我们得到了如下两个概念：

体系，是若干种物质的组合物的统称。

系统，是若干种物质的特定组合物。

体系是一个大的概念，而系统是包含在体系中的一个小的概念。 NaCl 和 H_2O 组成的体系中包括了无数个系统，制盐盐水，生理食盐水和选种食盐水就是其中三个。

水盐体系，顾名思义，就是水和盐类组成的体系。海水是由多种盐类和水组成的稀溶液，它属于水盐体系，并且是比较复杂的水盐体系。在盐业化工中遇到的很多原料、中间物料及产品都可以视为由水和盐类组成，是属于水盐体系这个范畴的。

广义的水盐体系还包括除水和盐类外，含有某种碱或酸的体系，因为这些体系在相平衡以及相图的特点、规律性上与纯粹的水盐体系大体相同。另外，有一些体系构成的基本物质看起来不是盐类和水，而是一些碱性物、酸性物和水，但由于碱性物与酸性物在水中可以相互作用生成一系列的盐，所以这类体系也属于水盐体系的范畴。

从构成体系的物质种类这个角度来看，除了水盐体系

外，在材料、冶金、石油、化工、轻工等科学技术领域里广泛应用的还有金相体系、有机化合物体系、熔盐体系、硅酸盐体系等等。虽然相平衡的一般理论对各类体系都适用，但各类体系本身的相平衡情况及反映相平衡情况的相图却有各自的特点。

水盐体系相图的研究对象是水盐体系。

这里附带指出，在许多文献中，对体系和系统并未作严格的区分，而混称为体系、系统、物系、复体等等，这在阅读文献时需加注意。本书为了叙述上的方便和清晰，则将体系与系统予以区别。

二、水盐体系组成表示方式

从溶液浓度说起 对于盐类溶解在水里形成的溶液，我们是很熟悉的。通常，水作为溶剂，一种或几种盐作为溶质。溶液的浓度，或是说溶液的组成往往用100克溶剂水中溶解的某溶质盐的克数来表示。比如20℃时，5克NaCl和20克KCl溶解在100克水中，此溶液的组成可以认为是：含NaCl 5克/100克水，KCl 20克/100克水。

另一种我们所熟悉的组成表示方式是重量百分数，就是某种物质的重量占总物质重量的百分比。例如上述溶液经过计算，它的组成也可以认为是：含NaCl 4%，KCl 16%，H₂O 80%。重量百分数在本书中记为重量%。

不仅仅对溶液，对盐和水组成的任何一个系统，都可以用一定的方式表示它的组成。在制作和应用水盐体系相图时，依据体系的不同情况，要选择各种各样的不同的组成表示方式。各种组成表示方式虽然名目繁多，但是只要抓住问

题的本质，对其含义以及相互间的关系也就清楚了。

各种组成的表示方式 为了说明这个问题，我们不妨把上述例中提到的两种组成表示方式的含义叙述为：

重量%是相对于100克总物质的某物质的克数。

克/100克水是相对于100克水的某物质的克数。

这里，100克总物质、100克水都是作为一个比较的基准。于是可以认为，各种组成表示方式无非是：相对于某一基准的某物质的某种单位的量。

某一基准可以是100克总物质、100克水、1升溶液、100克盐、1000摩尔水等等。某种单位可以是克、摩尔、克当量等等。例如，在实际中，液体物料的化验结果通常表示为克/升，它的含义是相对于1升溶液的某物质的克数。

于是，根据基准的情况，我们称用重量%表示的为重量百分组成，用克/100克水表示的为水基重量组成，用克/升表示的为容积重量组成。

下面再介绍两种组成表示方式。

干基重量组成，其含义是相对于100克盐（不包括水的干盐）的某物质的克数。

摩尔百分组成（记为摩尔%），其含义是相对于100摩尔总物质的某物质的摩尔数。

计算与换算 明确了各种组成表示方式的含义，就可以根据含义来计算系统的各种表示方式的组成并进行互相换算。

以上述NaCl、KCl、H₂O组成的系统为例，有关计算如下。

用重量百分组成表示时：

$$\text{NaCl}, \quad \frac{5}{5+20+100} \times 100 = 4 (\%)$$

$$\text{KCl}, \quad \frac{20}{5+20+100} \times 100 = 16 (\%)$$

$$\text{H}_2\text{O}, \quad \frac{100}{5+20+100} \times 100 = 80 (\%)$$

用干基重量组成表示时:

$$\text{NaCl}, \quad \frac{5}{5+20} \times 100 = 20 (\text{克}/100\text{克盐})$$

$$\text{KCl}, \quad \frac{20}{5+20} \times 100 = 80 (\text{克}/100\text{克盐})$$

$$\text{H}_2\text{O}, \quad \frac{100}{5+20} \times 100 = 400 (\text{克}/100\text{克盐})$$

用摩尔百分组成表示时, 首先用每种物质的重量除以各自的分子量, 得到各自的摩尔数:

$$\text{NaCl}, \quad \frac{5}{58.4} = 0.0856 (\text{摩})$$

$$\text{KCl}, \quad \frac{20}{74.6} = 0.268 (\text{摩})$$

$$\text{H}_2\text{O}, \quad \frac{100}{18.0} = 5.56 (\text{摩})$$

再按照摩尔百分组成的含义, 求出各种物质摩尔数的总和和作为比较基准, 便可进一步计算出结果:

$$\text{基准为 } 0.0856 + 0.268 + 5.56 = 5.91 (\text{摩})$$

$$\text{NaCl}, \quad \frac{0.0856}{5.91} \times 100 = 1.45 (\%)$$

$$\text{KCl:} \quad \frac{0.268}{5.91} \times 100 = 4.54 (\%)$$

$$\text{H}_2\text{O:} \quad \frac{5.56}{5.91} \times 100 = 94.01 (\%)$$

对于一些特殊的系统，比如纯水或纯的盐 要注意它们在不同组成表示方式中的特殊情况。

纯水，只含有 H_2O ，不含任何盐，因此按照各种表示方式的含义，应有：

用重量%和摩尔%表示时，含 H_2O 为100，含盐为0。

用克/100克水表示时，含 H_2O 为100，含盐为0。

用克/100克盐表示时，含 H_2O 为 ∞ （无穷大，因此时作为基准的分母为0），含盐为0。

纯盐，只含有盐，不含水，同理应有：

用重量%和摩尔%表示时，含 H_2O 为0，含盐为100。

用克/100克水表示时，含 H_2O 为0，含盐为 ∞ （因此时作为基准的分母为0）。

用克/100克盐表示时，含 H_2O 为0，含盐为100。

水盐体系的组成表示方式还有很多，在以后各章将逐步介绍。本书附录一列举了水盐体系常用的组成表示方式，以供参考。

三、相与相平衡

在常温下，把氯化钠加入水中，它会溶解，当达到饱和以后，再加入氯化钠就会发现溶液中有许多固体颗粒，不再溶解。大家知道，这些固体颗粒是 NaCl ，而且它们都具有相同的物理、化学性质（例如一定的比重、晶形、比热、熔