

# 相律的应用:蒸发结晶过程自由度

房春晖 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 在连续原理和浓度限制条件的基础上,分析了卤水蒸发过程的自由度,提出了“蒸发结晶过程自由度”这一概念。发现蒸发结晶过程自由度在整个过程中不是1便是0,在1和0之间交替变化,与选择的组分数和析出固相数目无关。蒸发结晶过程自由度为1,物理意义是在不引起新相产生旧相不消失的前提下过程连续地变化(水分的连续蒸失),几何意义是指在适当的坐标系中的一条线,一条直线或曲线;0的物理意义是指新相的产生和旧相的即将消失或者前一段的连续变化过渡到后一段的连续变化,几何意义是指一点,两蒸发阶段的交点或者过程的终点。简单地讨论了过程的单向性和连续性。

**关键词:** 相律,蒸发过程自由度,连续原理

## 1、前言

蒸发现象是自然界普遍存在的一种物理现象。天然卤水如海洋和盐湖水等的蒸发,直接影响着人类赖以生存的水圈平衡。特别是在盐湖漫长的演化过程中,蒸发现象起了十分重要的作用。盐田日晒技术正是利用蒸发现象,从盐湖卤水中分离提取基本化工原料和钾肥等。这一古老工艺是整个化学工业中为数很少的节约能源、污染很小、对设备腐蚀小的工艺。

蒸发现象实质上是在水溶液表面上发生的液-汽相变。对一个天然的电解质溶液来说,在开放体系中进行的这种液-汽相变,往往伴随着液-固和固-固相变。卤水蒸发结晶研究非常广泛,但是用 Gibbs 相律对蒸发结晶过程的较深层次的研究,如解释过程的连续性和单向性与相律联系起来,文献尚未见报道。本文目的是建立蒸发结晶过程自由度的概念,阐述其物理意义,几何意义及其应用。

## 2、蒸发结晶过程自由度的定义及其数学表征

Gibbs 相律阐明了在平衡条件下,独立组分数( $c$ )、相数( $p$ )和外界条件数目之间的关系<sup>[1,2]</sup>。赵慕愚<sup>[3]</sup>由相律出发,提出了相图中的对应关系定理,发现了边界维数与相边界维数的关系。在一般情况下,相律的表达式为

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

这里,2是指温度和压力。

根据库尔纳科夫连续原理,当决定体系状态的参变量连续变化时,在新相不出现和旧相不消失的前提下,体系中各相的性质和整个体系的性质也是连续变化的。对于一个蒸发结晶过程,如果简单套用 Gibbs 相律,很容易发现两个与蒸发结晶过程相悖的地方。第一是 Gibbs 相律的直接套用,忽略了过程的连续性和单向性;第二是 Gibbs 相律对过程的描述是  $f = c - p$ 。在  $c$  很大  $p$  很小( $p$  最小值为 1)的情况下,按照 Gibbs 的观点,过程可以是一个点,是一条

线,是一个面,也可以是一个空间。实际上,恒温恒压下的蒸发结晶过程,在适应的坐标系中只能是一条线,这条线可以是直线,也可以是曲线,或者两者兼有,中间有拐点,线的尽头是结点。对这两个相悖的问题,仔细推敲不难发现,前者忽略了过程的连续性,后者与对应原理不完全相容。

对于一个恒温恒压开放体系的自发过程,我们假设溶剂水的蒸发速度(有大小,也有方向)是恒定的,汽-液-固各相在整个过程中都达到了平衡。不考虑压力,一方面意味着在一般的实验室条件下,当地的大气压微小波动不足以对凝聚相产生影响;另一方面也意味着不考虑蒸汽相。于是,我们参考 Jouguet 公式,有

$$f_{evp} = n - z - p \quad (2)$$

式中,  $n$  为组分数。  $z$  是蒸发浓缩过程中浓度限制条件数目。在蒸发浓缩过程中,未析出组分总是连续不断的成比例的增加,这种成比例的增加不会引起新相的产生和旧相的消失。一旦新相产生,旧相消失,原有的这种浓度比例关系不复存在,新的浓度比例关系形成。本文用过程的浓度比例关系数目  $z$ ,建立了 Gibbs 相律与连续原理之间的联系。由于整个过程包含着蒸发和结晶两个方面,我们称  $f_{evp}$  为“蒸发结晶过程自由度”。实际上,  $f_{evp}$  是一种条件自由度,其物理意义是在恒温恒压下,体系达到热学平衡( $\Delta T=0$ )、力学平衡( $\Delta P=0$ )和相平衡( $\Delta \mu=0$ )条件的理想的蒸发结晶过程中,体系所具有的可自由变动而不引起相变的参变量数目。饶有兴趣的是,其几何意义表示液相组成变化的轨迹。在蒸发路线拐弯处,或在相图的相不一致零变点上,或在一致零变点上(即蒸发路线的终点),  $f_{evp}$  为 0,即液相组成变化的轨迹为一点;当穿越相图的线或面或与共饱线重合时,  $f_{evp}$  为 1,即液相组成变化的轨迹为一条线。

### 3、蒸发结晶过程自由度的应用例证

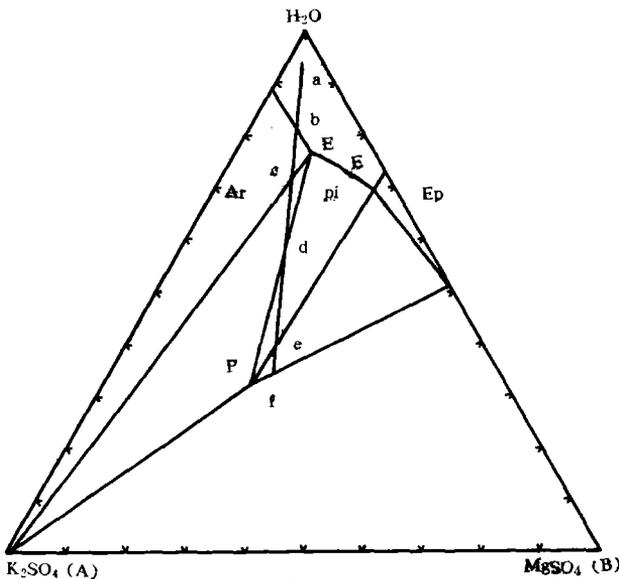


图 1  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$  体系 25°C 蒸发路线示意图

本文选用  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$  三元体系 25°C 溶解度相图作为例子,分析蒸发结晶过程自由度。如图 1 所示,有一未饱和的硫酸钾和硫酸镁溶液 a,在恒温恒压下进行蒸发结晶。整个蒸发结晶过程可分为五个阶段,即体系点的移动轨迹 ab、bc、cd、de、ef,相应液相组分变化的轨迹为 ab、bE'、E'、E'E、E,从 b 点开始相应析出的固相为  $K_2SO_4$ 、 $K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。更详尽的理论分析,可参考梁保民的著作<sup>[4]</sup>。

第一阶段 ab,体系点和液相点的运动轨迹重合,无固相析出。这里,未析出组分是连

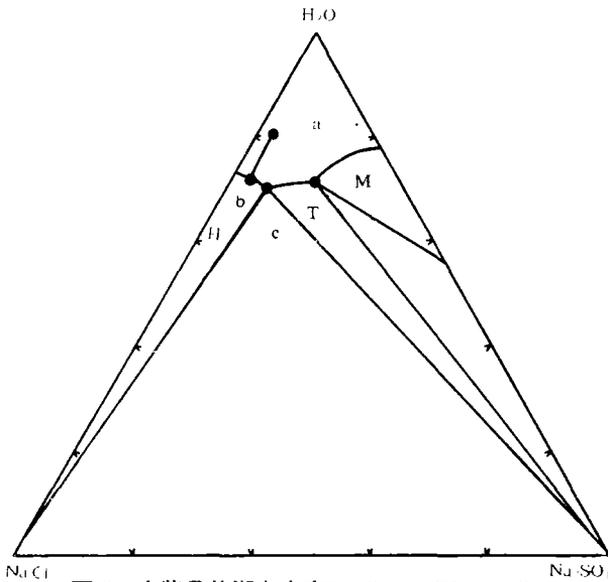


图2 小柴旦盐湖卤水在  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系 25 C 的蒸发路线示意图

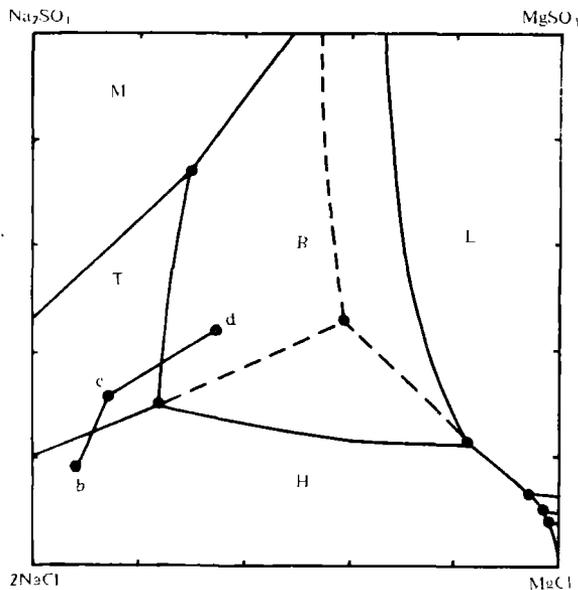


图3 小柴旦盐湖卤水在  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系 25 C 的蒸发路线示意图

钾镁矾的固相点 P。在一致零变量点 (Congruent Invariant Point) E 上, 泻盐 (Ep) 析出, 并与软钾镁矾共存,  $f_{\text{evp}}=0$ , 表示液相点保持不动, 直到蒸干为止。E 是蒸发结晶路线的终点。整个过程的 Gibbs 自由度  $f_{\text{Gibbs}}$  与  $f_{\text{evp}}$  比较列于表 1 中。从表 1 可以看出, 在理想条件 ( $\Delta T=0, \Delta P=0, \Delta G=0$ ) 下, 一旦蒸发结晶过程起步,  $f_{\text{evp}}$  不是 1 便是 0, 没有其它取值。 $f_{\text{evp}}=1$  的物理意义是指过程单向连续的变化, 而没有引起新相的产生和旧相的消失, 其对应的几何意义是指过程沿着一条线运动;  $f_{\text{evp}}$  为 0, 意味着当体系的相数发生变化时, 体系中的各相性质和整个

续变化的, 浓度限制条件数目  $z=1$ , 即硫酸钾和硫酸镁的比值是恒定的, 独立组分数为  $2(3-1=2)$ , 意指硫酸钾和水, 而硫酸镁可视为“惰性组分”。换句话说, 在此情形下, 体系可以用  $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  二元体系来描述。根据方程 (2),  $f_{\text{evp}}=3-1-1=1$ 。蒸发结晶过程自由度等于 1, 其几何意义是液相组成移动轨迹沿着蒸发射线 ab 运动。如果不考虑连续原理, 不考虑两种盐连续的成比例的关系, Gibbs 自由度为  $f=3-1=2$ , 也就是说同时允许两种操作, 如加盐和加水, 有两种走向了。在 b 点, 在  $\text{K}_2\text{SO}_4$  开始析出的一瞬间, 仍然存在恒定的镁钾比值,  $z=1$ , 有液相和固相  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $f_{\text{evp}}=3-1-2=0$ 。第二阶段  $bE'$ , b 点  $\text{K}_2\text{SO}_4$  饱和后, 蒸发路线沿  $bE'$  前进, 湿渣射线由  $bE'$  线上任一点出发交于 A。这里浓度限制条件为 0, 相数为 2,  $f_{\text{evp}}=1$ , 其几何意义表示液相点移动的轨迹与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶解度等温线重合。在不一致零变量点 (Incongruent invariant Point)  $E'$  上, 新相软钾镁矾 (Pi) 生成, 相数为 3,  $f_{\text{evp}}=3-3=0$ , 其意义为液相在  $E'$  上短暂停留, 直到  $\text{K}_2\text{SO}_4$  完全转溶, 固相点由 A 点移动到 P 点。在  $E'E$  线上,  $f_{\text{evp}}=3-2=1$ , 湿渣线交于软

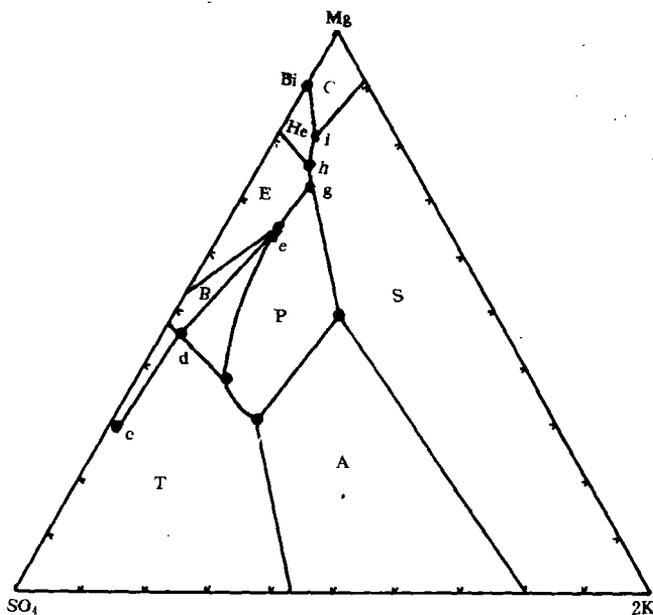


图4 小柴旦盐湖卤水在  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系 25°C 的蒸发路线示意图

体系的性质发生变化,前一段的连续变化结束,后一段的连续变化开始,液相点在 0 处短暂停留。 $f_{\text{evp}}=0$ ,另一种情况是指过程的结束。也许有人要问,蒸发结晶过程自由度同 Gibbs 自由度的区别是什么?其最大的区别是蒸发结晶过程自由度的概念,既考虑了连续原理,也考虑了过程的单向性,并通过浓度限制条件数目  $z$  建立了与 Gibbs 相律的内在联系;而 Gibbs 自由度则不考虑连续原理和过程的单向性。正如陈运生先生<sup>[5]</sup>所指出的:

“这个(连续)原理早已为物理—化学工作者所接受,但它却经常是默默无闻的,很少有人以十分明显的方式把它表示出来。”

表1  $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  三元体系 Gibbs 自由度与蒸发结晶自由度的比较

轨迹	a	ab	b	bE'	E'	E/E	E
相数	L	L	L+A <sub>1</sub>	L+A <sub>1</sub>	L+A <sub>1</sub> +P	L+P	L+P+E
$z$		1	1	0	0	0	0
$f_{\text{evp}}$	2	1	0	1	0	1	0
$f_{\text{Gibbs}}$	2	2	1	1	0	1	0

现在让我们再列举另一个例子——小柴旦盐湖卤水的等温蒸发过程。小柴旦盐湖卤水,据张彭熹<sup>[6]</sup>报道,由 36 种离子组成。对于这些离子,如果全面考虑微量元素和常量元素的相互作用对任何一种离子的活度都有影响,则独立组分数为 36。按方程(1),在恒温恒压下,假如石膏不析出,在卤水蒸发到 NaCl 析出以前,相数为 1,自由度为 35。它意味着要保持其单个液相存在,有 1 到 35 个可以自由变化的独立变量。也就是说,要保持液相,允许有 1—35 种操作(如加入或除去不超过 35 的组分),过程的走向最多有 35 种。这对于卤水的简单浓缩过程来说,太含糊了,偏离实际情况太远。如果我们想象这个体系可以用一个 36 棱锥来表示,锥体的顶点为水,在 NaCl 析出以前,蒸发路线是一条直线。就是说,随着水的蒸失,36 种离子有方向按比例浓缩,自由度为 1,决不是 2,3,4, … 35 个自由度。

陈敬清<sup>[7]</sup>曾对小柴旦盐湖卤水的等温蒸发进行过研究。由于本文受讨论的中心论题的限制,我们不考虑实际过程,而考虑理想的蒸发结晶过程。图 2 表示用三元体系  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  描述的该卤水在无水芒硝析出前的蒸发结晶路线。钙离子未考虑为组分数。若是考虑钙离子,必须考虑二水石膏固相,两者对自由度的贡献的代数和为零,不影响本文讨

论的结果。图 3 是用四元体系  $\text{Na}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  描述的蒸发结晶路线。图 4 表示在五元体系  $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  介稳相图<sup>[8]</sup>上镁硼酸盐析出前的蒸发结晶路线。对于六元体系  $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}、\text{硼酸盐}-\text{H}_2\text{O}$ ，由于缺乏数据而未用图形来表示。考虑到 36 组分体系，既缺乏数据，又难以用图形描述，我们根据蒸发结晶过程自由度的内在逻辑关系推断了蒸发结晶过程自由度。表 2 列出用不同体系描述的小柴旦盐湖卤水的蒸发结晶过程中浓度限制条件  $z$ ，Gibbs 自由度和蒸发结晶过程自由度。从表 2 可知，尽管选择的组分数不同，考虑的未析出组分的浓缩系数（也称为浓缩倍数）不同，蒸发结晶自由度不是 0 便是 1，而 Gibbs 自由度无规律可循。我们考察了达布逊、一里坪、察尔汗等盐湖卤水或晶间卤水的等温蒸发实验结果，由于其介稳程度较小，与本文所述的蒸发结晶自由度完全吻合。

表 2 小柴旦盐湖卤水理想的蒸发结晶过程中自由度分析

蒸发路线	固相·	三元体系			四元体系			五元体系			六元体系			36 组分体系		
		$z$	$f_c$	$f_G$	$z$	$f_c$	$f_G$									
a	原始卤水	—	2	2	—	3	3	—	4	4	—	5	5	—	35	35
ab	L	1	1	2	2	1	3	3	1	4	4	1	5	34	1	35
b	H+L	1	0	1	2	0	2	3	0	3	4	0	4	34	0	34
bc	H+L	0	1	1	1	1	2	2	1	3	3	1	4	33	1	34
c	H+T+L	0	0	0	1	0	1	2	0	2	3	0	3	33	0	33
cd	H+T+L				0	1	1	1	1	2	2	1	3	32	1	33
d	H+B+T+L				0	0	0	1	0	1	2	0	2	32	0	32
de	H+B+L							1	1	2	2	1	3	32	1	33
e	H+B+P+L							1	0	1	2	0	2	32	0	32
ef	H+B+P+L							0	1	1	1	1	2	31	1	32
f	H+B+P+E+L							0	0	0	1	0	1	31	0	31
fg	H+E+P+L							0	1	1	1	1	2	31	1	32
g	H+E+P+S+L							0	0	0	1	0	1	31	0	31
gh	H+S+E+L							0	1	1	1	1	2	31	1	32
h	H+S+E+He+L							0	0	0	1	0	1	31	0	31
hi	H+S+He+L							0	1	1	1	1	2	31	1	32
i	H+S+He+L+Ba										0	0	0	31	0	30

\* H—氯化钠，T—无水芒硝，B—白钠镁矾，P—软钾镁矾，E—泻盐，He—六水泻盐，S—钾石盐，A—硫酸钾，Ba—镁硼酸盐，L—液相。

#### 4、蒸发结晶过程自由度的性质

从上述分析中可以看出，蒸发结晶过程自由度的性质可归纳为：

第一，一旦蒸发过程开始，蒸发结晶过程自由度的数值在 0 和 1 之间交替变化，与选择的体系组分数和析出的固相数目无关。0 的物理意义，其一是指新相析出旧相消失，新旧相

共存并处于转溶过程中;其二是过程的最后结束。后者与 Gibbs 自由度完全吻合。零的几何意义是相图中的一点。1 的物理意义是过程的连续变化,而没有引起新相产生和旧相消失。这种连续的变化,即水分的不断蒸发。1 的几何意义是相图中的一条线,可以是直线,也可以是曲线。

第二,连续的性质。在自发过程中,体系中的水连续不断的蒸发,要使新相不析出,旧相不消失, $f_{evp}$  为 1;若是新相产生,新旧相共存,则  $f_{evp}$  必为 0。蒸发结晶自由度考虑了连续原理,并通过未析出组分之间的浓度关系( $z$ ),与 Gibbs 相律建立起联系。

第三,蒸发结晶过程自由度具有单向性。除了允许过程沿一条线单方向前进(即水分的连续蒸发以及由蒸发过程所引导的连续的结晶过程, $f_{evp}=1$ )和新相析出时的暂短停留( $f_{evp}=0$ )外,不允许有其他任何操作,即蒸发路线沿着  $f_{evp}>1$  的任何方向运动,如加水溶解或稀释,加入体系中任一组分等。在 Gibbs 相律中,体系中的任何操作都是允许的。单向性,是蒸发结晶过程的特有性质。

致谢:作者对高仕扬研究员、李先永副研究员的热情关怀表示衷心感谢;对李冰、唐谨帮助汉字打字表示衷心感谢。

### 参考文献

- 1 Ricci J. E. ,The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium,New York,D. Van Nortrand Comp. Inc. ,1951,2—29
- 2 Findlay A. ;Champbell A. N. ;Smith N. O. ,The Phase Rule and Its Applications,London,Longmans,1951,1—19
- 3 赵慕恩,相律的应用及其进展——相图的边界理论,长春,吉林科技出版社,1988,1—32
- 4 梁保民,水盐体系相图及其应用,北京,轻工业出版社,1986,1—547
- 5 陈运生,物理化学分析,北京,高教出版社,1987,17—33
- 6 张彭熹等,柴达木盆地盐湖,北京,科学出版社,1987,186—187
- 7 陈敬清;刘子琴;房春晖;徐晓东,地质论评,1986,(32),470—5
- 8 金作美;肖显志;梁式梅,化学学报,1980,(38),313—8

# Application of Phase Rule: The Degree of Freedom of Evaporation—Crystallization

FANG Chun-hui and SONG Peng-sheng

(*Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008*)

## ABSTRACT

Based on the continuous principle and the concentration restrictions, the degree of freedom of evaporation process of brine has been analyzed. A new concept “freedom degree of evaporation—crystallization” was proposed in this paper. After the beginning of the evaporation process at constant temperature and pressure and in equilibrium state, the degree of freedom of evaporation—crystallization is given either 1 or 0, and has nothing to do with the number of the chosen components and precipitated phases. The  $f_{evp}$  in the whole process changes alternately between 0 and 1. The physical significance of  $f_{evp}=1$  means that the process may be continuously changed without causing the appearance of any new phase and the disappearance of any old phase. Its geometric meaning signifies that the evaporation path is only a line, either straight line or curve. The physical significance of  $f_{evp}=0$  implies that the evaporation path is at a point, the crossing point between two stages or the end point of the evaporation path. The properties of the continuity and monodirection in the evaporation process were briefly discussed.

**Keywords:** Phase Rule, Freedom of Evaporation—Crystallization, Continuous Principle