

# MgSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系在 75 °C 沸腾 蒸发非平衡态的成盐特征

周 桓, 崔世广, 沙作良, 袁建军, 钟建江, 胡 冰

(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要** 采用 105 °C 恒温热源, 75 °C 恒温沸腾, 蒸发强度为 240 ~ 260 g/(h·L) 等控制条件, 对 MgSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系进行蒸发结晶实验, 研究了该体系在沸腾蒸发条件下的成盐规律, 根据实验现象, 定义并确定了实验条件下的初级成盐区, 扩展成盐区和条件成盐区. 实验结果表明: (1) 该体系 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Leonite, langbenite 和 MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 等盐能够形成初级晶核的初级成盐区与溶解平衡相区存在明显偏离, 其中 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 成盐区域缩小, 而 Leonite 和 MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 结晶区域均有不同程度的增大; (2) 在蒸发结晶过程中, 成盐晶种的存在使该盐的成盐区比初级成盐区有所扩展; (3) 由于成盐区的扩展, 使成盐区域出现不同程度的交错. 在交错区域成盐的种类取决于晶种的种类, 即存在条件成盐区, 这是非平衡态成盐相关关系区别于平衡相图和介稳相图的特征区域.

**关键词** 相图; 沸腾蒸发; 非平衡态; 成盐特征; MgSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系

**中图分类号** O642.5

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-2049-06

水盐体系稳态平衡相图表达了在确定温度下, 封闭物系达到溶解平衡状态的固液关系, 根据热力学第二定律, 这种关系是各种自发过程达到稳定的终极关系. 相图数据的测定通常采用 Vant'hoff<sup>[1]</sup> 提出的合成复体恒温溶解平衡法, 文献[2]汇集了大量的平衡相图数据.

由于水盐体系普遍存在介稳现象, 因此也用介稳相图表达水盐体系介稳态固液关系. 近些年来, 金作美等<sup>[3-5]</sup> 和苏裕光等<sup>[6]</sup> 分别完成了 25, 15 和 35 °C 海水型五元体系 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 介稳相图的测绘, 房春晖等<sup>[7]</sup> 进行了 25 °C 的碳酸盐型 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系介稳相平衡的研究, 郭智忠等<sup>[8]</sup> 进行了四元体系 Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 25 °C 含 Li<sup>+</sup> 介稳相平衡体系的研究, 桑世华等<sup>[9]</sup> 进行了 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>//SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系 15 °C 的介稳相图的研究. 但是, 这些介稳相图大多处于常温常压范围, 高温条件下的水盐体系介稳相图的研究还很少见报道.

高温沸腾蒸发结晶是普遍采用的操作过程, 持续的能量供给和物质交换使系统处于远离平衡和介稳条件的非平衡态, 如果非平衡态的状态参数在宏观上不随时间变化, 则为非平衡定态<sup>[10]</sup>. 对处于非平衡态的多组分复杂体系, 其成盐规律和成盐进程中系统的状态和运动倾向很多与平衡相图的分析结果差别较大. 关于非平衡态的相关关系, 王季陶等<sup>[10]</sup> 提出了激活低压金刚石气相生长的热力学耦合模型, 同时建立了非平衡定态相图理论. 高士扬等<sup>[11]</sup> 也提出了水盐体系非平衡相图的概念, 但他们主要研究的是硼酸盐体系反应的结晶过程.

我们曾对 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 100 °C 恒温沸腾蒸发的非平衡态成盐特征进行了研究<sup>[12]</sup>, 发现各种盐的实际析出区与平衡相图存在显著区别. 为了研究这一现象的普遍性, 本文选择 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系进行蒸发结晶实验, 研究了其在 75 °C 的恒温沸腾蒸发结晶非平衡态的成盐特征、成盐规律和成盐相区.

收稿日期: 2008-02-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20776110)和天津市应用基础研究计划(批准号: 06YFJMJC04100)资助.

联系人简介: 周 桓, 男, 副教授, 主要从事水盐体系相图、海洋化学工艺和过程模拟等方面的研究.

E-mail: zhouhuan@tust.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验中配制料液和分析水均采用去离子水( $\text{pH} \approx 6.6 \sim 7$ ), 其电导率  $< 1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  均为分析纯.

双层玻璃蒸发结晶器, SWQ 智能数字恒温控制器, ZCY-15B 型数控超级恒温槽(油浴), NTS-2A 型数字式温度压力仪, Vacuubrand: MZ 2C + CVC 3000 + VV 6C 组合真空控制系统.

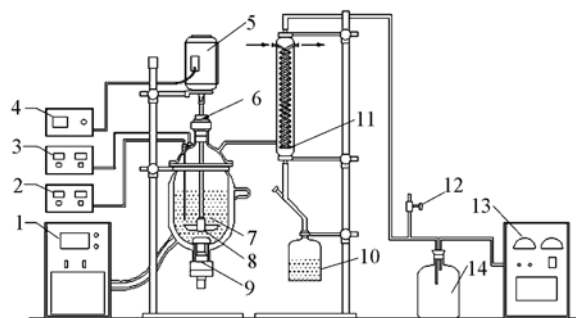
### 1.2 实验过程

1.2.1 实验方法 采用恒温溶解平衡得到的饱和溶液, 以导热油为热源, 通过控制压力实现恒温沸腾蒸发, 监测固相初始析出点以及固相析出后的固液组成随着蒸发进程的变化确定各种盐析出区域.

蒸发结晶装置见 Scheme 1, 2 L 的双层玻璃蒸发结晶器, 内设机械搅拌装置, 外接冷凝器和真空泵. 通过调节蒸发压力, 保持沸腾温度为  $(75 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 通过控制导热油温度, 保持传热温差为  $(30 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 采用  $200 \text{ r/min}$  的恒定搅拌速率, 蒸发器内无搅拌死角, 可最大程度地保持蒸发结晶器内物料温度和浓度分布均匀. 蒸发强度为  $240 \sim 260 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{L})$ .

1.2.2 取样方法 由蒸发结晶器的下排料阀放料, 用保温过滤装置分离固液混合物, 由于蒸发在负压下进行, 抽滤产生的瞬间压力不低于蒸发压力, 所以放料和过滤过程无闪发, 液相样品无固相析出. 取样和分离过程在  $10 \text{ s}$  内完成, 因此液相基本上可以反映蒸发结晶器内实际液相的组成. 固相样品为湿固相即可. 取样量相对系统物料量较小, 可以认为系统总盐量不变.

1.2.3 分析方法 对液相和固相样品分别进行化学分析和物相鉴定.  $\text{Mg}^{2+}$  采用 EDTA 络合滴定法鉴定,  $\text{K}^+$  采用四苯硼钠-季铵盐容量法鉴定,  $\text{SO}_4^{2-}$  采用  $\text{BaCl}_2$  重量法鉴定. 固相的物相鉴定除采用化学分析外, 还采用湿固相法和 X 射线衍射法进行确定.



Scheme 1 Experimental apparatus

1. Thermostatic oil bath; 2. thermometer; 3. barometer; 4. tachometer;
5. motor; 6. sealed subassembly; 7. BC-S212 oil jacket glass reactor;
8. stirrer; 9. valve; 10. water bottle; 11. condenser; 12. vacuum control valve; 13. vacuum pump; 14. buffer.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解平衡

参考文献[2]中  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  三元体系相图, 体系可能出现的盐有  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Thenardite, The),  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Sakerite (kieserite), M1],  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$  (Langbenite, Lan),  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Leonite, Leo). 选定 18 个点在常压、 $75 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 进行恒温溶解平衡实验, 得到 15 个单固相饱和溶液和 3 个共饱和溶液(图 1 中 A, B, C). 结果表明, 用耶涅克指数表达的溶解平衡曲线见图 1. 实验测定值与文献数据基本一致.

### 2.2 沸腾蒸发的初级成盐区域及特征

取 2 L 上述溶解平衡的饱和溶液, 进行恒温沸腾蒸发, 直到晶核出现的瞬间, 取样测定样品组成, 作为初始析盐点, 借

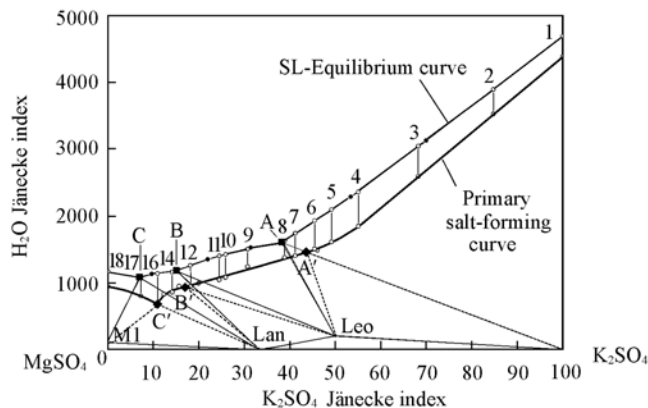


Fig. 1 Primary salt-forming curve and primary salt-forming regions in the boiling evaporation non-equilibrium state of the system  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $75 \text{ }^\circ\text{C}$

鉴结晶学初级晶核的概念, 将此点定义为初级成盐点. 初级成盐点的液相组成、蒸气压、析出固相种类见表 1, 在相图上的位置见图 1.

**Table 1 Primary salt-forming points in the boiling evaporation process for the system of MgSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 75 °C**

No.	Composition of solution, <i>w</i> (%)			Jänecke index <i>Y</i> /[ mol/100 mol(MgSO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ]			Pressure/kPa	Solid phase
	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	0.00	18.09	81.91	0.00	100.00	4379.63	39.9	The
2	2.29	18.44	79.27	15.21	84.79	3523.90	40.1	The
3	6.13	19.08	74.79	31.73	68.27	2587.53	40.2	The
4	11.22	19.92	68.86	44.92	55.08	1841.07	34.2	The
5	14.00	19.62	66.38	50.82	49.18	1609.10	33.8	The
6	15.77	19.04	65.19	54.53	45.47	1505.56	33.4	The
*	16.70	18.70	64.60	56.40	43.60	1458.00	—	Leo + The
7	17.93	18.20	63.88	58.79	41.21	1400.00	33.6	Leo
8	18.91	17.39	63.70	61.15	38.85	1376.98	33.5	Leo
9	23.14	14.86	62.01	69.27	30.73	1240.16	33.4	Leo
10	27.16	13.72	59.11	74.13	25.87	1077.62	33.2	Leo
11	28.27	13.28	58.45	75.50	24.50	1042.72	33.2	Leo
12	32.65	10.61	56.74	81.67	18.33	947.88	33.8	Leo
*	33.63	9.98	56.39	83.00	17.00	930.00	—	Lan + Leo
13	33.85	9.12	57.03	84.31	15.69	948.91	35.8	Lan
14	36.60	8.74	54.66	85.85	14.15	856.35	35.2	Lan
15	38.14	7.77	54.09	87.66	12.34	830.38	33.2	Lan
16	43.20	7.65	49.15	89.10	10.90	677.06	30.1	Lan + M1
17	41.69	4.71	53.60	92.76	7.24	796.73	30.1	M1
18	41.49	0.00	58.51	100.00	0.00	941.85	30.4	M1

\* The data is the intersection point of the salt-forming curves.

在图 1 中, 初级成盐点与平衡饱和点的浓度差是初级成盐的推动力, 同一种盐初级成盐的推动力应具有连续性, 因此对同一种盐的初级成盐点进行趋势拟合, 分别得到 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lan, Leo 和 M1 的初级成盐曲线, 初级成盐曲线的交点 A', B', C' 分别是这 4 种盐初级成盐区域的分界点. 初级成盐分界点界定了蒸发浓缩过程可以单独形成某盐初级晶核的区域, 即初级成盐区(Primary Salt-Forming Region). 由图 1 可发现:

(1) 在竖直方向上, 初级成盐曲线与溶解平衡饱和线之间的区域是通常意义的介稳区, 两条曲线在竖直方向的距离是溶液含水量的差别, 表明了初级成盐所需推动力的大小. 在实验条件下, 几种盐所需成盐推动力的顺序为: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(423) > Lan(364) > Leo(305) > M1(252) (其中数据是用耶涅克指数表示的竖直方向平均宽度).

(2) 在水平方向上, 初级成盐分界点显著偏移了相应的溶解平衡共饱和点. 每个盐的初级成盐区相对平衡相区的变化, 结合上面得到的成盐推动力顺序可发现: 需要较大成盐推动力的 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Lan, 其初级成盐区比平衡相区减小, 而需要较小成盐推动力的 Leo 和 M1, 其初级成盐区比其平衡相区增大.

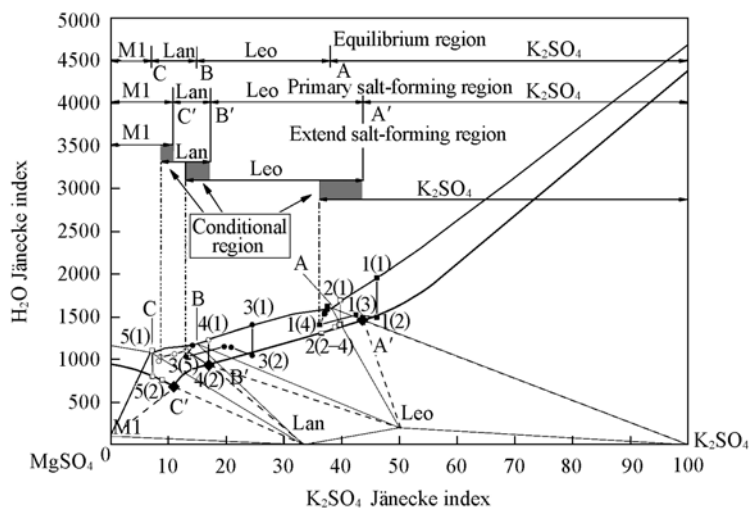
(3) C 点是 M1 和 Lan 的溶解平衡共饱和点, 而两盐共析点为 C' 点, 是系统的蒸干点. A 和 B 是 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 Leo, Lan 与 Leo 的共饱和点, 均为不相称共饱和点或转溶点. A' 和 B' 是两盐初级成盐区的分界点(用趋势拟合得到), 但不是两盐共同析点, 实验方法不能准确地测得此点.

## 2.3 沸腾蒸发结晶进程中的成盐特征

2.3.1 沸腾蒸发结晶过程 在测定初级成盐点的基础上, 持续蒸发结晶, 根据蒸发水量设置取样间隔, 监测液相和固相组成随蒸发进程的变化规律, 其中 5 组实验数据列入表 2, 液相点的运动轨迹见图 2. 由图 2 可见. (1) 相点 1(1) 是对 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和的溶液, 初级成相点 1(2) 在 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 成盐区. 固相析出后, 液相在介稳区中横向左移, 到相点 1(4) 后开始有复盐 Leo 出现, 液相点转向, 向平衡共饱和点 A 的方向移动. 说明相点 1(4) 点是 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 单固相析出的极限边界点. 从相点 1(4) 到相点 1(7) 的过程为

**Table 2 Typical data in the boiling evaporation and crystallization process for the system of  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 75 °C**

No.	Composition of solution, $w(\%)$			Jänecke index $Y/[\text{mol}/100 \text{ mol}(\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)]$			Pressure/kPa	Solid phase
	$\text{MgSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$		
1(1)	13.07	16.19	70.74	53.89	46.11	1950.00	34.2	—
1(2)	15.69	19.44	64.86	53.89	46.11	1488.69	33.4	The
1(3)	16.61	17.74	65.66	57.52	42.48	1520.00	35.5	The
1(4)	19.59	16.08	64.33	63.80	36.20	1400.00	34.8	The
1(5)	18.26	15.54	66.20	62.99	37.01	1525.99	34.3	The + Leo
1(6)	17.67	15.35	66.98	62.49	37.51	1583.56	34.4	The + Leo
1(7)	17.38	15.13	67.49	62.45	37.55	1621.21	34.4	The + Leo
2(1)	16.25	15.53	68.22	60.24	39.76	1690.00	34.2	—
2(2)	18.25	17.44	64.31	60.24	39.76	1418.92	33.6	Leo
2(3)	18.40	17.52	64.08	60.34	39.66	1404.01	33.7	Leo
2(4)	18.91	17.39	63.70	61.15	38.85	1376.98	33.7	Leo
2(5)	20.41	17.04	62.55	63.43	36.57	1299.22	33.8	Leo
3(1)	23.56	11.07	65.37	75.50	24.50	1400.00	34.3	—
3(2)	28.28	13.29	58.43	75.50	24.50	1042.72	33.2	Leo
3(3)	28.30	10.81	60.89	79.13	20.87	1137.87	33.1	Leo
3(4)	28.66	10.14	61.20	80.36	19.64	1146.76	33.0	Leo
3(5)	33.51	7.27	59.22	86.97	13.03	1027.09	32.9	Leo + Lan
3(6)	30.68	7.35	61.97	85.81	14.19	1158.26	32.9	Leo + Lan
4(1)	28.56	8.42	63.01	83.08	16.92	1225.00	36.0	—
4(2)	33.67	9.93	56.40	83.08	16.92	930.00	35.8	Lan
4(3)	32.13	6.99	60.88	86.94	13.06	1100.83	35.3	Lan
4(4)	33.81	6.08	60.11	88.95	11.05	1057.10	35.2	Lan
4(5)	35.54	4.84	59.61	91.40	8.60	1024.50	35.1	Lan
4(6)	36.66	4.82	58.51	91.67	8.33	977.83	35.1	Lan + M1
5(1)	34.66	3.89	61.46	92.81	7.19	1100.00	31.0	—
5(2)	41.70	4.71	53.59	92.76	7.24	796.73	30.4	M1
5(3)	41.93	5.95	52.12	91.08	8.92	756.69	30.2	M1
5(4)	43.21	7.66	49.13	89.10	10.90	677.06	30.1	M1 + Lan



**Fig. 2 Salt-forming behavior and salt-forming regions in the boiling evaporation non-equilibrium state of the system  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 75 °C**

$\text{K}_2\text{SO}_4$  转溶形成 Leo 的阶段. 这一阶段, 由于  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和 Leo 的固相共存, 系统的固体悬浮密度较大(在相同的蒸发速率下, 悬浮密度大, 表明过饱和度会较小), 所以液相点有趋近于平衡共饱和点的趋势.

(2) 相点 2(1) 是对  $\text{K}_2\text{SO}_4$  饱和的溶液, 而初级成相点 2(2) 落在 Leo 初级成盐区, 连续蒸发的结果表明, 过程仅有 Leo 析出, 说明  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的初始成盐区比平衡饱和区缩小.

(3) 相点 3(1) 是对 Leo 饱和的溶液, 连续蒸发 Leo 析出, 液相点在介稳区中横向左移, 直到相点

3(5)才开始有 Lan 出现,说明相点 3(5)点是 Leo 单固相析出的极限点,而后续的蒸发过程主要为 Leo 转溶并析出 Lan. 这一过程与(1)中类似.

(4) 相点 4(1)是对 Leo 饱和的溶液,初级成相点 4(2)在 Lan 初级成盐区,固相析出后,液相点在介稳区中横向左移,直到相点 4(5)开始有 M1 出现,4(5)点是 Lan 单固相析出的极限点. M1 析出后,液相点向系统干点 C'移动.

(5) 相点 5(1)是 M1 和 Lan 的平衡共饱和点,连续蒸发,首先是 M1 析出,而后液相点横向右移,直到 C'点,开始有 Lan 析出,液相点不再移动.

**Table 3 Salt-forming regions of non-equilibrium state in the boiling evaporation process of the system  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 75 °C**

Phase region	Salt	Upper limit of Jänecke index ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	Lower limit of Jänecke index ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	Phase region	Salt	Upper limit of Jänecke index ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	Lower limit of Jänecke index ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )
SLE-Phase region	$\text{K}_2\text{SO}_4$	100.0	38.2	Extend salt-forming region	$\text{K}_2\text{SO}_4$	100.0	36.2
	Leo	38.2	15.1		Leo	43.6	13.0
	Lan	15.1	7.0		Lan	17.0	8.6
	M1	7.0	0.0		M1	10.9	0.0
Primary salt-forming region	$\text{K}_2\text{SO}_4$	100.0	43.6	Conditional salt-forming region	$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Leo}$	36.2	43.6
	Leo	43.6	17.0		Leo-Lan	13.0	17.0
	Lan	17.0	10.9		Lan-M1	8.6	10.9
	M1	10.9	0.0				

2.3.2 沸腾蒸发结晶过程的成盐相区特征 从图 2 中液相点轨迹可以看出:(1) 初级成盐后,液相点在溶解平衡曲线和初级成盐曲线之间运动;(2) 晶种的存在降低了成盐所需的推动力,使实际成盐区域比初级成盐区有所扩展.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Leo 和 Lan 的单固相析出区,比前面确定的初级成盐均区有不同程度的扩展. 扩展成盐区见图 2 和表 3;(3) 扩展成盐区的存在造成了不同盐的成盐区交错,见表 3 和图 2 的阴影部分. 交错区域析出盐的种类,取决于是否存在晶种,将其定义为条件成盐区(Conditional region). 在实验条件下,3 个条件成盐区的总宽度约占全区间的 13.67%;(4) 条件成盐区的存在表明,非平衡条件下的成盐相区与平衡相区和介稳相区具有本质的区别,在平衡相图和介稳相图上,受相律约束不存在这样的条件成盐区. 这与  $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系在 100 °C 的沸腾蒸发结晶过程存在条件成盐区的结论一致,说明条件成盐区是非平衡态相关关系的特征区域.

### 3 结 论

(1) 实验测定了  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系在 75 °C 恒温沸腾和 240 ~ 260 g/(h · L) 的蒸发强度下,18 个点的初级成盐点,并定义和确定了  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Leo, Lan 和 M1 的初级成盐区. 每个盐的初级成盐区与溶解平衡相图相比均有不同程度的变化,并与成盐推动力有关:若初级成盐所需推动力小,在成盐竞争中处于优势,则其初级成盐区比溶解平衡相区扩大. 否则,若初级成盐所需推动力大,成盐竞争处于弱势,则其成盐区减小.

(2) 固相析出后,液相并未返回溶解平衡曲线上,而是在溶解平衡曲线和初级成盐线之间运动. 晶种的存在使成盐区域比初级成盐区有所扩展,扩展成盐区的存在使成盐区之间出现条件成盐区,条件成盐区的成盐种类,取决于存在的晶种. 这是非平衡态成盐相区区别于平衡相图和介稳相图的特征区域.

关于非平衡条件及结晶动力学因素对初级成盐区及条件成盐区的影响趋势及影响机理有待进一步研究.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Vant'hoff J. H. . Insbesondere das Stassfurine Salzes[M], Leipzig: Herausgegeben von H. Precht und E. Cohen, 1912: 91—106
- [ 2 ] Howard S. . Solubilities of Inorganic and Organic Compounds[M], New York, Oxford: Pergamon Press, 1979
- [ 3 ] JIN Zuo-Mei(金作美), XIAO Xian-Zhi(肖显志), LIANG Shi-Mei(梁式梅), *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 1980, **38**

- (4): 313—321
- [ 4 ] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(4): 634—638
- [ 5 ] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 690—694
- [ 6 ] SU Yu-Guang(苏裕光), LI Jun(李军), JIANG Cheng-Fa(江成发). J. Chem. Ind. Eng. (化工学报)[J], 1992, **43**(5): 549—555
- [ 7 ] FANG Chun-Hui(房春晖), NIU Zi-De(牛自得), LIU Zi-Qin(刘子琴), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 1991, **49**(11): 1062—1070
- [ 8 ] GUO Zhi-Zhong(郭智忠), LIU Zi-Qin(刘子琴), CHEN Jing-Qing(陈敬清), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 1991, **49**(10): 937—943
- [ 9 ] SANG Shi-Hua(桑世华), YIN Hui-An(殷辉安), ZENG Ying(曾英), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2006, **64**(22): 2247—2253
- [10] WANG Ji-Tao(王季陶). Non-Equilibrium Stable State Phase Diagram[M], Beijing: Science Press, 2000: 104—106
- [11] GAO Shi-Yang(高世杨), XIA Shu-Ping(夏树屏). J. Salt Lake Research(盐湖研究)[J], 1996, **4**(1): 54—58
- [12] ZHOU Huan(周桓), CUI Shi-Guang(崔世广), SHA Zou-Liang(沙作良), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2008, **66**(12): 1483—1489

## Non-equilibrium Behavior of Salt-forming in Boiling Evaporation Process for the System of $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 75 °C

ZHOU Huan\*, CUI Shi-Guang, SHA Zuo-Liang, YUAN Jian-Jun, ZHONG Jian-Jiang, HU Bing  
(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract** The behavior of salt-forming under a non-equilibrium status was experimentally determined for the system of  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  during boiling evaporation. The experiments of solution evaporation were carried out at a constant boiling temperature of 75 °C by a heating agent with a fixed temperature of 105 °C. The evaporation intensity used was about 240—260 g/(h · L). The compositions of liquid and solid phase were analyzed at the time when primary nucleation occurs and several points of further evaporation. According to the experimental results the concepts of primary, extend and conditional salt-forming regions were proposed. The experimental results show that: (1) the primary salt forming regions of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Leonite, Langbenite and  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were observably different from those in Equilibria Phase Diagram. The width of primary forming region of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and Langbenite are reduced, and the width of primary forming regions of Leonite and  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are extended in different degrees. (2) Under the condition of having crystal seed, the width of salt-forming region is larger than that of primary salt-forming region in different degrees for different salts. (3) The extend salt forming regions of each salt caused an overlap. In the overlay region, what kind of the salt is formed depending on the seed of crystal. This overlay region is defined as conditional salt forming region, which is a special character in the non-equilibrium state phase diagram, and does not exist in the Equilibria Phase Diagram and Metastable Phase Diagram.

**Keywords** Phase diagram; Boiling evaporation; Non-equilibrium state; Behavior of salt-forming;  $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system

(Ed.: S, I)