

S盐和Tr盐生成(或分解)条件的 初步探讨

赵天源

(化工系)

摘要 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ (S盐) 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tr盐) 生成和分解对重碱的煅烧产生重要影响。本文采用热力学方法得出S盐和Tr盐在标准状态下生成反应的 ΔG° 和温度的关系式及非标准条件下 ΔG 和温度、压力的关系式, 並由此得出在标准状态下的转换温度, 和稳定存在的温度及压力范围, 为探求重碱煅烧的最佳条件提供了理论基础。

关键词: 天然碱, 热分解, 煅烧, 重碱。

S盐 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$) 和 Tr盐 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的性质与 NaHCO_3 不同, 生成(或分解)将对重碱的煅烧产生影响。特别是目前有些研究报告中提出: 重碱的煅烧经过热分解时, 其固相接 $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ 几个阶段进行则是高效的, 并且可以尽量利用低的热能^[2]。因此, 关于S盐和Tr盐生成(或分解)条件的探讨是很有意义的。目前, 从文献中仅见到S盐和Tr盐在不同压力下分解温度的个别实验数据^[1]及生成这些固相的某些条件图。因而是很不完善的。本文仅从热力学角度进行一些初步计算, 以确定它们的生成同压力和温度的理论关系。

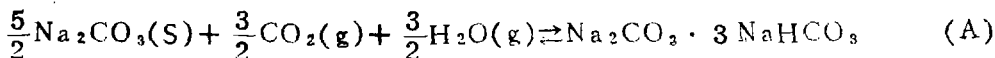
1 ΔG° 与温度的关系式

对于任何一个化学反应, 都有一个标准自由焓变化 ΔG° 和温度 T 的关系式。在一定温度下, 该反应的 ΔG° 有一定值。这个值有两重意义: 一是该数值反映这个化学反应在特定条件下(即标准状态下, 例如纯物质, 气体为1大气压等)能否进行。也就是说, 该数据是判断在标准条件下该反应方向性的依据; 二是该数值同该反应在对应温度下达到平衡时的平衡常数 K 有联系, 即 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, 也就是说, 通过 ΔG° 可以计算该反应所

本文1988年3月8日收到

处温度下的平衡常数K, 反之亦然。因此, 为了判断S盐和T_r盐的生成(或分解)条件, 就要求取它们生成反应的 ΔG° 与T的关系式。通常情况下, 该关系式可由热容 C_p 和 ΔH 等导出, 但对于S盐和T_r盐来讲, 因为它们的热力学数据资料比较缺乏, 为慎重起见, 本文通过平衡实验数据求取。

对于S盐的生成反应:



$$\text{反应的 } \Delta G^\circ_{T(\text{g})} = -RT \ln K_p = RT \ln \left(P_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{2}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{3}{2}} \right)$$

$$= 1.5RT \ln (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1)$$

在这里, 我们粗略的认为气相为理想气体混合物, 且取通常规定的 P_{CO_2} 和 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 为1大气压的条件下的生成自由焓变化为标准自由焓变化。

由文献^[1]提供的关于S盐的平衡实验数据, 可归纳出平衡常数K和温度的关系式如下:

$$\ln K = \ln (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) = -15.62 - \frac{10^3}{T} + 37.97 \quad (2)$$

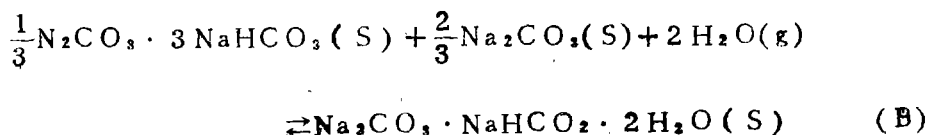
将(2)式代入(1)式即得S盐生成反应(A)的 $\Delta G^\circ_{T(\text{g})}$ 与温度T的关系式:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{T(\text{g})} &= 1.5RT \left(-15.62 - \frac{10^3}{T} + 37.97 \right) \\ &= 113.1T - 46555 \quad (\text{Cal}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{故知 } \Delta G^\circ_{298(\text{S})} = -12852 \quad (\text{Cal})$$

这样, 通过(3)式及已知的 Na_2CO_3 , CO_2 , H_2O 的 ΔG°_{f298} 可求得S盐的 $\Delta G^\circ_{f298} = -863.5 \text{ KCal/mol}$ 。此数据和中国科学院化工冶金研究所提供的 $\Delta G_{298} = -860.97 \text{ KCal/mol}$ 相当吻合。

同样, 根据文献^[1]的平衡数据可求出T_r盐生成反应:



的自由焓变化与温度的关系式为:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{T(T_r)} &= -RT \ln K_P = 2RT \ln P_{H_2O} \\ &= 71.91T - 27436 \quad (\text{Cal}) \quad (4)\end{aligned}$$

据(4)可知, 反应(B)的 $\Delta G^{\circ}_{298(T_r)} = -6006.8 (\text{Cal})$, 并由已知S盐, Na_2CO_3 , H_2O 的 ΔG°_{f298} 可求得Tr盐的标准生成自由焓 $\Delta G^{\circ}_{f298} = -570.3 \text{ KCal/mol}$, 该数据与中国科学院提供的数据 $\Delta G^{\circ}_{f298} = -563.29 \text{ KCal/mol}$ 也基本一致。

2 过程自由焓变化的简单分析

将已建立的S盐和Tr盐生成反应的自由焓变化与温度的关系描绘在 $\Delta G^{\circ}_T \sim T$ 图上(见图1), 可以看出, 两条斜线分别交 $\Delta G^{\circ}_T = 0$ 线于a和b点, 其中:

$$T_a = 411.6 \text{ K} = 138.4^{\circ}\text{C}$$

$$T_b = 381.5 \text{ K} = 108.3^{\circ}\text{C}$$

这两个温度分别表示S盐和Tr盐在标准状态下的转换温度。即在 P_{H_2O} 和 P_{CO_2}

等于1大气压条件下, S盐在低于 138.4°C 时将稳定存在, 而在高于 138.4°C 时将会产生分解的逆反应。对于Tr盐来讲, 在低于 108.3°C 时会稳定存在, 而高于 108°C 时将分解为S盐和水。

从图中还可看出, 两条斜线的交点为C, 对应的温度 $T_c = 464.8 \text{ K} = 191.7^{\circ}\text{C}$ 。这说明, 在温度低于 191.7°C 的范围内, S盐生成反应的 ΔG°_T 比Tr盐生成反应的 ΔG°_T 更“负”。所以, 相对的讲, S盐比Tr盐的稳定性要好。而在高于 191.7°C 的情况下, $\Delta G^{\circ}_{T(S)} > \Delta G^{\circ}_{T(Tr)}$, Tr盐将要比S盐容易生成。

点a, b之间的温度范围, 表示在标准状态下由纯Tr盐转变得到纯S盐的温度范围。这是因为在 $T_b \rightarrow T_a$ 范围内, $\Delta G^{\circ}_{T(Tr)}$ 大于零, 说明Tr盐已经是不稳定的并将进行分解。但在此温度下, S盐生成反应的 $\Delta G^{\circ}_{T(S)} < 0$, 说明S盐可以稳定存在。在温度大于 T_a 后, S盐的分解反应也将发生, 此温度下Tr盐虽可转变为S盐, 但因S盐本身也要分解, 因而得到纯S盐是不可能的。

需要说明的是, 这一讨论的条件仅限于标准状态下, 即S盐的生成反应在二氧化碳和水蒸汽各等于一大气压下进行, Tr盐的生成反应在水蒸汽等于一大气压下进行。下边将讨论S盐和Tr盐的生成反应在不同压力下的情况。

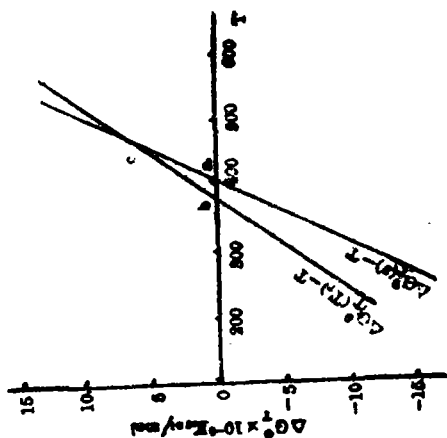


图1 S盐和Tr盐生成反应的 $\Delta G^{\circ}_T \sim T$ 关系

3 非标准状态下S盐和Tr盐的生成(或分解)条件

如果体系的压力有所变化,则需要采用在新条件下的反应自由焓变化 ΔG_T 与 T 的关系式对反应方向进行判断。对于生成S盐的反应(A)来讲,由于只有二氧化碳和水蒸汽的自由焓与压力有关,而且二氧化碳和水蒸汽的压力由标准状态转变为实际状态(P 大气压)时,其自由焓变化为: $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P}{1} = RT \ln P$

因此,在体系压力为 P 大气压下, S盐生成反应的自由焓变化 $\Delta G_{T(S)}$ 与温度的关系式

$$\begin{aligned} \text{将变为:} \quad \Delta G_{T(S)} &= (113.1T - 46555) - 2 \times \frac{3}{2} RT \ln \left(\frac{P}{2} \right) \\ &= 117.2T - 46555 - 3RT \ln P \end{aligned} \quad (5)$$

譬如,当在常压下进行S盐的生成反应,因为 P 等于1大气压,则 $P_{CO_2} = P_{H_2O} = 0.5$ 故:

$$\Delta G_{T(S)} = 117.2T - 46555 \quad (\text{Cal}) \quad (6)$$

式(6)即为反应(A)在体系压力为1大气压下进行 $\Delta G_{T(S)}$ 与 T 的关系式。由该式可知,在 $\Delta G_{T(S)} = 0$ 时, $T = 397.2K = 124.0^\circ C$, 该温度即为在体系压力为一大气压下S盐的转换温度。仿照同样方法,根据(5)式即可得出在 $\Delta G_{T(S)} = 0$ 时,体系压力 P 与转换温度的关系。这个关系就是告诉我们S盐存在的温度和压力条件。

对于Tr盐的生成反应(B),因只有水蒸汽的自由焓同压力有关,在水蒸汽压力为 P 大气压下进行该反应时,其 $\Delta G_{T(Tr)}$ 与 T 的关系式将变为:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T(Tr)} &= (71.97T - 27436) \\ &\quad - 2RT \ln P \end{aligned} \quad (7)$$

根据(7)式可得出在 $\Delta G_{T(Tr)} = 0$ 时的 P 与 T 的关系,即Tr盐的转换温度与体系压力 P (等于水蒸汽压力)的关系。

现据(5)、(7)式计算出的S盐和Tr盐的转换温度与压力的数据绘于图2。该图的纵坐标为体系压力且

$$P_{CO_2} = P_{H_2O} = \frac{P}{2}.$$

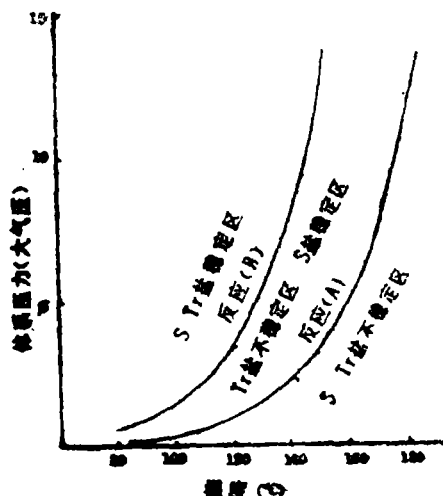


图2 体系压力与反应(A)、(B)转换温度的关系

从图中可看出:

3. 1 图中反应 (B) 的曲线左边为 Tr、S 盐共同稳定区。在此区域内反应 (A)、(B) 之 $\Delta G_T < 0$ 。
3. 2 图中反应 (A) 的曲线右边为 S、Tr 盐的不稳定区, 在此范围内反应 (A)、(B) 的 $\Delta G_T > 0$ 。
3. 3 图中两条线之间为 Tr 盐的不稳定区, 但为 S 盐的稳定区。也就是 Tr 盐可转变为纯 S 盐的区域。

4 结束语

本文通过热力学的基本计算, 从理论上导出纯 S 盐和 Tr 盐生成的温度、压力条件。但这仅仅是理论上的探讨, 与实际情况尚可能会有一定的距离。另外, 对于重碱煅烧体系, 还应包括 NaHCO_3 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种盐类, 同时, 体系中也不存在 $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}}$

$= \frac{P}{2}$ 的特定条件。因此, 对于重碱煅烧实际体系中 S 盐和 Tr 盐的生成条件分析, 将另文论述。

本文曾得到华克刚教授和王福安付教授审校, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. Tomaszewski, Przem, Ch, 48, 651 (1969)。
- [2] 日本公开特许公报, 昭 60—65717。
- [3] 魏寿昆, 冶金过程热力学, 上海科技出版社 (1980)。

A ELEMENTARY RESEARCH INTO THE FORMATION OR DECOMPOSITION CONDITIONS OF $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ AND $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zhao Tianyuan

(Chemical Engineering Department)

Abstract: The purpose of this paper was to study the important effects of the formations or decompositions of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the Calcination of sodium bicarbonate.

According to the fundamental theory of thermodynamics, the equations were obtained that ΔG° related to temperature for the formation reaction of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at standard state. The relations of ΔG to temperature and pressure at state were also presented.

Transition temperature of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was obtained at standard state. The temperature and pressure ranges in which the salts could exist stably were given either at standard state or at nonstandard one. that was found to be theoretical basis for seeking the optimum conditions of Calcination of Sodium bicarbonate.

key words: trona thermolysis, Calcination, Calcination, Sodium bicarbonate.