

恩格尔—普雷契特(Engel-Precht)碳酸钾 方法中的非催化多相动力学

Gene L. Smithson, Narendra N. Bakhshi

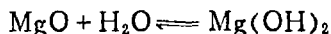
制造 K_2CO_3 的恩格尔—普雷契特方法由于经济和技术上的原因, 在德国已被弃之不用。本工作试图查明和解决过程的控制问题, 并提供改变原始的间歇操作作为连续流程所必须的动力学数据。研究了两个反应: 即恩格尔盐($KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$)的生成反应和该不溶性盐分解为 $KHCO_3$ 溶液和 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 固相的反应。在研究反应最佳条件的同时, 还确定了恩格尔盐生成反应(KCO_3 , CO_2 和 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 在水溶液料浆中的反应)的动力学和机理。对恩格尔盐分解的动力学、机理和最佳条件也同样地做了测定。本文完成了恩格尔—普雷契特方法中所有反应的研究, 并与以前两次发表的结果(MgO 的水合和 MgO 的碳化)一起提出了关于设计一个有效的连续的流程所需要的所有数据。

引言

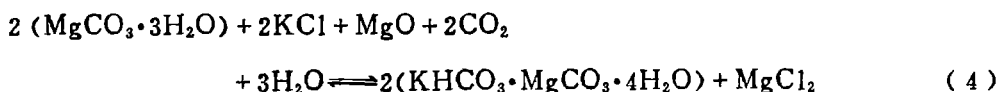
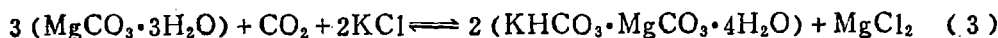
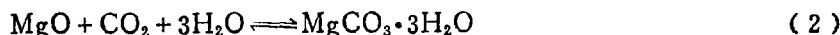
生产 K_2CO_3 的恩格尔—普雷契特法, 包括 CO_2 、 KCl 和 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 在水溶液料浆中生成不溶性复盐($KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ 恩格尔盐)的反应, 该复盐可以被分离, 并在水中分解成 $KHCO_3$ 或 K_2CO_3 溶液和固体碳酸镁。只要把碳酸镁变成 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, 它就可以在过程中循环使用。生产

K_2CO_3 的这种方法的德国从本世纪初均被应用, 直到1938年才让位于甲酸盐法(Wiedbrauck, 1942)。它让位的主要原因是过程中的控制问题和间歇过程中费用高。本研究的目的就是查明和解决这些操作问题, 并提供有关设计连续流程的足够的动力学数据。

在恩格尔—普雷契特方法中所遇到的化学反应如下:



其次是





(5)

以前发表过前两个反应的研究结果 (Smithson 和 Bakhshi, 1969, 1973)。本文仅论述反应式 3、4 和 5。Bayliss 和 Koch (1952) 以及 Bahavnagary (1962) 曾就相平衡, 恩格尔盐的平衡产量和恩格尔盐的分解方法等方面的反应进行了研究。但并没有适用于恩格尔盐生成的动力学数据。本研究工作试图提供有关这些反应的动力学和机理的资料并确立每一反应的最佳条件。

实验部份

A. 恩格尔盐的生成: 制备反应 3 和 4 中所需的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 利用以前所叙述的 (Smithson 和 Bakhshi, 1969) MgO 的 3 号样品。制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的标准方法是将所需量的 MgO 和 H_2O (通常是 10 克 MgO , 250 毫升 H_2O) 加到反应器中, 通过烧结玻璃分散管通入 CO_2 气, 同时用 1600 转速的四叶螺旋搅拌器加以搅拌。反应器以前已经作了描述 (Smithson 和 Bakshi, 1973)。反应连续一小时, 在这段时间里要加进适量的 KCl , 而且要连续通入 CO_2 并不断搅拌, 结果就生产了恩格尔盐。在恩格尔盐生成和分解的全部反应过程中, 温度的控制方法是将反应器浸放在恒温水浴中, 让它的顶部在水浴下 1—2 厘米。 CO_2 的流速要调节到在料浆表面产生轻微泡沫。使用该方法的最初运转过程中 KCl 的加入会导致严重的增稠和起泡沫。结果发现这是由于新生成的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 细颗粒所致。将 MgCO_3 沉淀在反应器中煮解 6—12 小时 (维持低的 CO_2 流速和搅拌), 就可以得到大的晶体, 再加入 KCl 时, 它将不会引起增稠问题。

以后的全部恩格尔盐生产流程中都使用煮解过的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

恩格尔盐生产流程的初步实验是试图确定温度和起始 KCl 浓度对 KCl 平衡转化的影响。在每一种情况下, 使反应达到接近于平衡 (24 小时)。反应的程度可以通过测定溶液中未反应的 K^+ 量来确定。反应料浆经离心后, 固相用冷水洗涤。滤液和洗液合并一起, 稀释到一定体积, 然后用火焰发射光谱法分析 K 。从反应开始加入的 KCl 量和最后残存的 KCl 量, 就可算出恩格尔盐的转化。

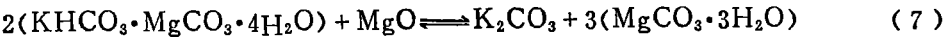
一旦初步试验确定了实验条件的最佳范围, 那末就可以改变取样方法, 以得到可靠的速度曲线。分析的样品在一定的时间间隔内从反应料浆中抽出。将气体分散管的烧结玻璃头浸到料浆中, 抽出大约 1 毫升溶液即可得到反应溶液的清晰样。一个中等孔隙度的气体分散管可滤出全部晶体。由于方法本身的灵敏度, 所以仅需要很小的样品体积, 在反应过程中应用火焰光度测定。为了用钾的浓度计算未反应的钾量, 必须准确地计算料浆中溶液的总体积。这就要考虑所有水和溶解离子的加入或除去。对于反应 (3) 来说, 在反应中没有吸收或释出的水。所考虑的主要变化就是从 KCl 变为 MgCl_2 过程中溶液体积的变化, 由于溶解的 MgOO_3 引起的体积变化, 以及每一次取样时带走溶液引起的体积的变化。通过这些校正推导了一个方程式 (Smithson, 1973), 该方程可以从测定溶液中的 K^+ 浓度和对以前取样部分体积作过校正的原始体积来计算 KCl 向恩格尔盐的分式转化。

$$(X_E)_n = \frac{1}{X_{eq} W_0 - V_\Delta C_n} \left\{ W_0 - C_n [V_0 - V(n-1) - J] - V \left[\frac{W_0 - X_{eq} W_0 (X_E)_{n-1}}{V_{n-1}} + \frac{W_0 - X_{eq} W_0 (X_E)_{n-2}}{V_{n-2}} + \dots + \frac{W_0 - X_{eq} W_0 (X_E)_1}{V_1} \right] \right\} \quad (6)$$

$C_n[V_0 - V(n-1) - J]$ 项是对由于溶解的重碳酸镁引起的体积变化和每次取样中带走的水所引起的校正。

$V \left[\frac{W_0 - X_{eq} W_0 (X_E)_{n-1}}{V_{n-1}} + \dots \right]$ 项是对前面带走的溶解 KCl 量所做的校正。

B. 恩格尔盐的分解： 分解反应在 制 备



分解持续一定时间，然后将料浆离心分离，固相用冷水洗涤。测定滤液加洗水的体积后，取样进行分析。 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含

恩格尔盐所使用的相同反应器中进行。将计量的恩格尔盐、水和任何需要的分解添加物放在反应器中，用最大的搅拌速度(1600转/分) 搅拌。恩格尔盐分解正常地按照反应 5 进行，但用 MgO 作分解剂时，反应则按下式进行：

$$\frac{\text{滴定度} \times 0.025 N}{1000} \times \frac{256.3 \times \text{滤液体积}}{\text{恩格尔盐重} \times \text{取样体积}} \times 100\% = \text{分解}\% \quad (8)$$

宁可用测 $CO_3^{2-}-HCO_3^-$ 含量的滴定而不用钾的火焰光度测定作为分解百分率的计算手段，因为滴定法快速而又准确。

在几个实验中，恩格尔盐在帕尔(Parr) 低压，催化反应器中 CO_2 正压力下，高温时进行分解。操作过程的恒温是将恒温水浴的水通过围绕在玻璃反应器上的铜旋管内进行循环来实现的。在一定时间内进行反应后，除去 CO_2 压力，按照以前的操作离心料浆和分析。

分解反应动力学是通过一定时间间隔对溶液取样和 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 或 K^+ 的分析来了解。反应器和取样操作与连续调节恩格尔盐形成反应时所用的相同。 CO_2 流速(～200毫升/分) 维持在料浆表面足以产生适度

量用 0.025 N H_2SO_4 滴定至酚酞和甲基紫终点。总的滴定度(甲基紫终点)算成 HCO_3^- 量，它可以按照下列方式计算分解程度。

的气泡，搅拌速度为 1600 转/分。将反应器放在恒温水浴中以控制温度。

要计算恩格尔盐的分解率必须知道溶液中 $KHCO_3$ 的浓度和溶液的总体积。总体积可以对所有添加物和除去物作了校正的水的原始体积来计算。这些体积校正是指溶解的 $KHCO_3$ 和 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 和每次取样带走的体积。同时，也需要对每次取样带走的 $KHCO_3$ 量进行校正。这些校正都合并在一个方程中，该方程可以求得恩格尔盐的分式分解(Smithson, 1973)。

$$(X_D)_n = \frac{(C_k)_n [V_w + (V_m)_n - nV]}{Z - (CK)_n V_k} \quad (9)$$

这里

$$Z = (W_k)_0 \left\{ 1 - V \left[\frac{(X_D)_{n-1}}{(V_s)_{n-1}} + \frac{(X_D)_{n-2}}{(V_s)_{n-2}} + \dots + \frac{(X_D)_1}{(V_s)_1} \right] \right\} \quad (10)$$

V_m 项是由于溶解的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 体积而引起增加校正。严格地说，该校正在最初 10～20% 的反应中是逐渐增加的，在继续的反应中，由于 $KHCO_3$ 浓度的增加，抑制了溶解的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 量，该校正又开始降低。与其引起这些复杂的校正，倒不如在整个反应中使用 V_m 的常数值。这种简化所造成的误差在 $0 \leq X_D \leq 1.00$ 的范围内小于

1 %。

结果和讨论

A. 恩格尔盐的制备： 平衡转化。根据 Bayliss 和 Koch (1952) 搜集和阐述的相数据，可以计算 KCl 向恩格尔盐的平衡转化。 KCl 浓度范围为 0—90 克分子/1000 克分子 H_2O ，温度为 18° 和 25°C 时计算的转化绘

制于图 1 中。为了证实这些数值和核对在 24 小时或更长时间内达到的平衡转化程度, 在 KCl 浓度范围为 29—72.5 克分子/1000 克分子 H₂O 时完成了三个运转, 温度为 25°C。这些数值在图 1 中以虚线来绘制。两条 25°C 的曲线的完全重合表明在实验反应期中已达到接近平衡。从计算和实验曲线可以看出, 在起始 KCl 浓度为 50 克分子/1000 克分子 H₂O 时(18 及 25°C) 可以得到最高的平衡产率。

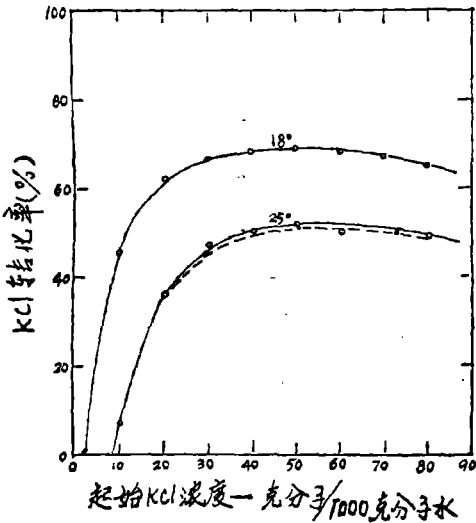


图 1 起始 KCl 浓度对 KCl 向恩格尔盐转化的影响
条件: 18°和 25°C, CO₂ = 1 大气压
0: 从 Bayliss 和 Koch 相数据计算的结果
+: 本研究的实验数据(24—25°C)

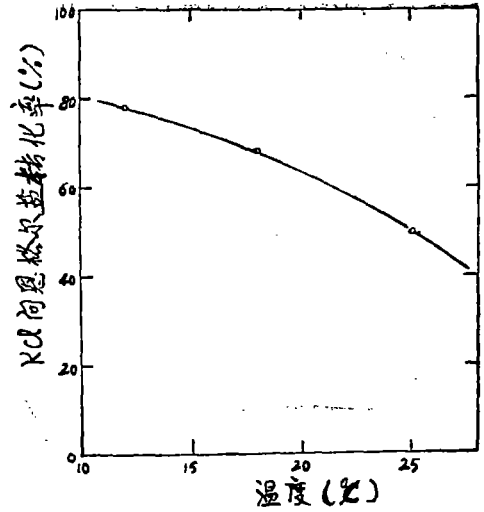
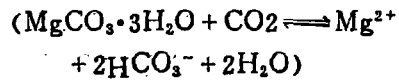


图 2 温度对 KCl 向恩格尔盐转化的影响
(CO₂ 1 大气压, 起始 KCl 50 克分子/1000 克分子 H₂O)

除了反应温度和 KCl 的起始浓度外, 第三个变数(即反应系统中 CO₂ 的压力)对平衡转化有显著的影响。因为没有采用对本研究工作适用的加压反应器, 所以必须使用相数据和 Bayliss 与 Koch(1952) 方法来计算要求的平衡产率。他们对过程(3)所采用的平衡关系为

$$\frac{[Mg^{2+}]}{[K^+]P_{CO_2}} = K_1 \quad (11)$$

而 MgCO₃·3H₂O 被 CO₂ 溶解的平衡方程为



$$\text{即} \quad \frac{[Mg^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}} = K_2 \quad (12)$$

表示四种离子间离子平衡的方程为
[Cl⁻] + [HCO₃⁻] = [K⁺] + 2[Mg²⁺] (13)
通过试错法, 联立地解这三个方程, 所求得的 [K⁺] 值即可用来计算 KCl 向恩格尔盐的转化。计算方法的详情已由 Smithson (1973) 给出。已经进行了 CO₂ 压力为 2, 3, 5, 10 和

另一组试验是在 12、18 和 25°C 时完成的。其目的是为了测定温度对 KCl 平衡转化的影响。在最佳 KCl 浓度 50 克分子/1000 克分子 H₂O 时得到的结果示于图 2 中。KCl 平衡转化似乎是随着温度的增加而降低。这是由于恩格尔盐在较高温度下热稳定性差的原因。所以, 反应应在能得到一个满意的反应速度的最低温度下进行。

20大气压，温度为18℃时的计算，并绘制于图3中。平衡转化随着CO₂压力的增加而增加，但是压力在10大气压以上时则迅速地趋于水平。搅拌轴上带有机压力封的搅拌槽反应器的正常设计应低于20大气压。由于这种原因以及在10大气压以上时转化增加甚少，所以可以认为最适宜的压力范围应是

10~20 大气压的 CO₂。CO₂ 正压下操作的又一好处就是由于溶液中 Mg(HCO₃)₂ 浓度增加，而使反应速度增加。从方程12可以计算出，CO₂ 压力增加10 倍时，将使Mg(HCO₃)₂ 浓度几乎成2 倍地增加。由于加倍的浓度而引起的反应速度的增加，将取决于速度一控制过程的特性(质量传递或化学反应)。

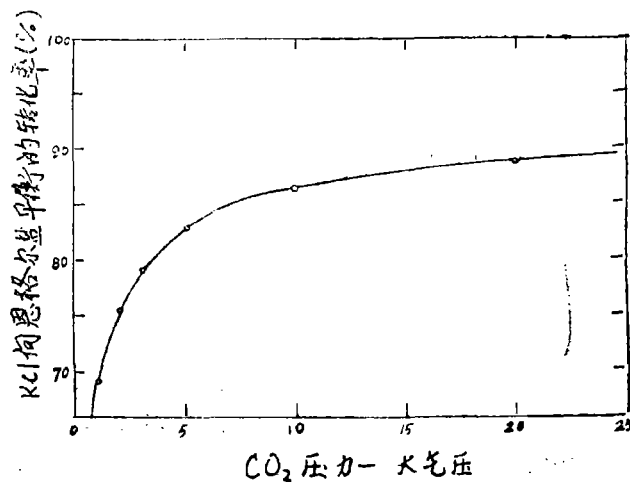


图3 CO₂ 压力对 KCl 向恩格尔盐最大转化的影响(18℃)

从前面的计算和实验结果可以断定，通过方程3的恩格尔盐生产条件的最佳范围是温度为18℃或较低，KCl 起始浓度为50 克分子/1000 克分子 H₂O 或更高，CO₂ 压力为10—20大气压。温度低于18℃将得到高的 KCl 转化率，但反应速度较慢。KCl 浓度大于50克分子/1000克分子 H₂O 时，KCl 转化率较低，但反应速率增高。CO₂ 压力增加时，反应速度和 KCl 转化率都增加。

恩格尔盐形成的速度：在六个实验组中研究了温度、起始 KCl 浓度和加入 MgCO₃·3H₂O 方法对恩格尔盐形成速度的影响(图4)。在所有情况下，百分转化率都以平衡转化百分比来表示。这些速度曲线的共同特征是，在恩格尔盐形成之前存在一个诱导期。诱导期的变化从12℃的1.5 小时到25℃

的4 小时。反应速度随 KCl 浓度的增加和温度的降低而增加。在整个反应过程中逐渐加入 MgCO₃·3H₂O 的反应速度也远比在开始时全部加入 MgCO₃·3H₂O 为高。

在恩格尔盐形成之前诱导期的起因是产生该固体核的速度缓慢。结晶恩格尔盐的生成需要同时向晶格内并入 K⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 和 4 H₂O。溶液中自发的晶核过程的或然性是很低的，很可能是晶核过程由于 K⁺ 和 HCO₃⁻ 的相互作用在 MgCO₃·3H₂O 表面开始。一旦这些核心形成，就结合所有4 种离子和水分子而继续生长。以前已经提到，只有把 MgCO₃·3H₂O 作为碳酸镁反应物时才能生成恩格尔盐(Precht, 1900)。如果 MgCO₃·3H₂O 的晶格与恩格尔盐的晶格是一致的(Topotaxially com-

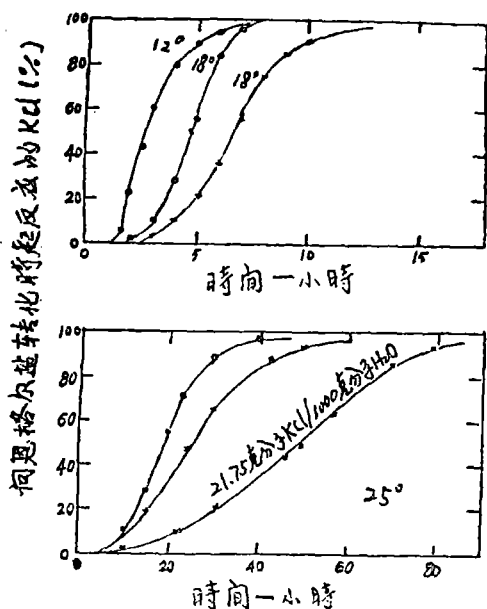


图4 起反应的 KCl 向恩格尔盐转化对时间图

- 0 : 整个反应过程中逐步加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 + : 在反应一开始加入全部 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (所有试验中 CO_2 为 1 大气压, 除另外注明外起始 KCl 浓度都为 60 克分子/1000 克分子 H_2O)

patable), 这一点就可以得到解释。当 KCl 浓度增加时, 诱导期缩短, 因为晶核的产生和生长随 K^+ 浓度的增加而增加。诱导期也随着温度的降低而减小。这可能是由于随着温度的降低增加了溶解的 HCO_3^- , 而且由于这样增加的浓度会影响晶核形成和生长的速度。

从 25°C 时的两个较低的速度曲线可以看出, KCl 浓度增加 2.3 倍时, 反应速度增加 70% 左右, 对 $[\text{K}^+]$ 来说, 反应很可能是

$$-\frac{1}{2} \ln \frac{(X_B^{\frac{1}{2}} - 1)^2}{(X_B^{\frac{1}{2}} + X_B^{\frac{1}{2}} + 1)} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2X_B^{\frac{1}{2}} + 1}{-\sqrt{3}} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} = kt \quad (15)$$

作 X_B 对 $t/t_{\frac{1}{2}}$ 的实验速度曲线图, 与图 5 中方程 15 的相应图形进行比较。尽管实验速度曲线将方程 15 包括上去, 但与该关系式大体上无一致之处。

也推导了第二个关系式, 在这个公式中,

一级反应, 但是由于料浆中高的固体含量而引起的扩散抑制, 这一点并未观察到。高含量 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所产生的质量传递的抑制作用可以从上部两条 25°C 速度曲线和两条 18°C 较低的速度曲线中看出来。在每一种情况下较低的速度曲线都是由于在反应一开始即加入全部 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所引起的结果。而上面的曲线则是在整个反应过程中逐步加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时观察到的。逐步加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 时反应速度增加 80%, 18°C 时增加 60%。

反应速度随着温度降低而增加是由两个因素造成的。第一, 当温度降低时, 溶解的 HCO_3^- 浓度增加, 恩格尔盐生成的速度也相应地增加, 第二是恩格尔盐热不稳定性所致。在低温时 (12°C—18°C) 恩格尔盐的分解率远低于其生成率。当温度增加时, 化学控制的分解反应速度的增加远大于生成反应的速度, 这就造成了恩格尔盐产率的净减少。在温度略高于 27°C 时, 由于生成和分解的速度相等, 所以使恩格尔盐的净产量为零。

恩格尔盐生成的速度方程: 在 KCl 向恩格尔盐转化过程中得到的速度曲线的形状是由晶核过程和晶体生长过程控制的反应的典型。在这些反应中, 沉积固相的生成速度取决于它本身的表面积和反应物的浓度。对于分式转换 X_B 来说, 残留的反应物与 $1 - X_B$ 成比例, 固体表面积与 $X_B^{\frac{1}{2}}$ 成比例。因此反应速度可以表示为:

$$\text{速度} = k(1 - X_B)X_B^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

将此公式积分就得到下列积分速度方程。

引进了核形成和核生长的影响。不用速度和表面积之间的简单比例关系 (速度 $\propto X_B^{\frac{1}{2}}$), 而是假定速度与核的总数 A 成比例, 加上表面积的简单函数 BX_B 。用 X_B 项代替 $X_B^{\frac{1}{2}}$, 因为已经发生, 固体有一个对数——正态的大

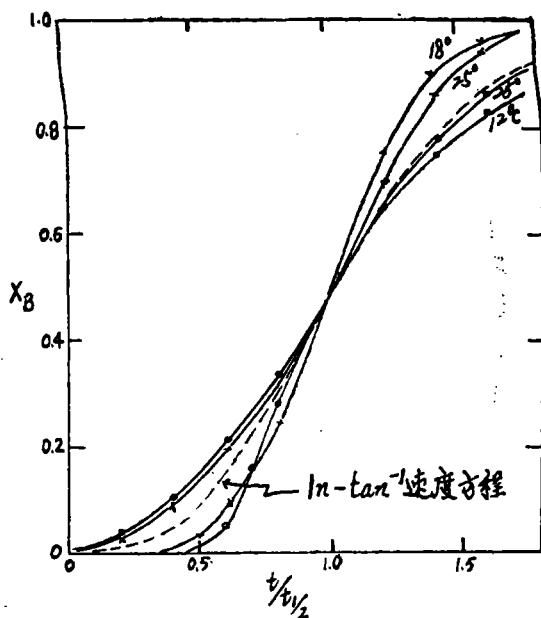


图5 一些恩格尔盐形成速度曲线与方程15的比较, 18℃速度曲线:

- , 逐步加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 25℃速度曲线: +, 开始时全部加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 21, 75克分子 $\text{KCl}/1000$ 克分子 H_2O ;
 □, 开始时加入全部 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 克分子 $\text{KCl}/1000$ 克分子 H_2O

小分布, 所以与 X_B 相比, 表面积更接近于与 X_B 成比例 (smithson 1973)。用公式 $A + BX_B$ 代替 X_B , 方程14变成:

$$\text{速度} = k(1 - X_B)(A + BX_B) \quad (16)$$

积分该公式得到下列积分速度方程:

$$\ln \frac{A + BX_B}{1 - X_B} - \ln A = kt \quad (17)$$

具有不同 B/A 比值的方程 17 的 X_B 对 $t/t_{1/2}$ 图示于图 6。在 B/A 比值小的情况下, 即当一开始有大量晶核存在或者晶核产生速度很快时, 方程 17 可以减缩为:

$$-\ln(1 - X_B) = kt \quad (18)$$

在这种情况下, 反应速度与溶液中反应物 B 的浓度成比例。当 B/A 比增高时, 速度曲线变成 S 型, 当 B/A 值为无限大时, 接近于阶梯函数。这种最后条件表示过冷熔化的情况, 即当核晶过程被诱导时, 经受突然、完全的结晶作用。

特殊组速度数据的最合适 B/A 值, 可以通过对 X_B 对 $t/t_{1/2}$ 图与图 6 中曲线相比较来决定, 并选择对应于最匹配的比值。一旦测得了 B/A 值, 就可以计算方程 17 左边的每一个 X_B 值, 并用这个值对时间作图。直线图形表明实验数据和推导的速度方程之间基本一致。在图 7 观察到的直线图形说明 18℃ 和 25℃ 的速度曲线并不与 B/A 的单值相对

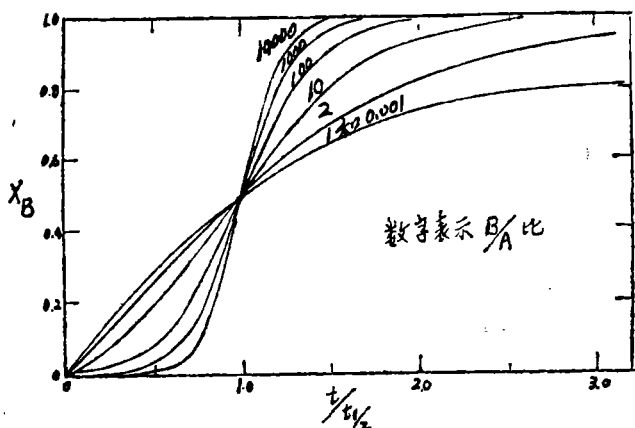


图6 具有不同 B/A 比时, 方程 $\ln[(A + BX_B)/(1 - X_B)] - \ln A = kt$ 的 X_B 对 $t/t_{1/2}$ 变化

应。该速度曲线开始的部分十分适合于 $B/A = 1000$ (核晶过程控制),而在中部和后部,却与 $B/A < 0.001$ 一致(晶体生长控制)。这可能是在一起定数量的晶核出现之后,受溶液质量传递限制的核晶形成过程和晶体生长过程两个方面造成的。18℃时,相应于在反应一开始就加入全部 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 的速度曲线比逐步加入 $MgCO_3 \cdot H_2O$ 的曲线有较小的 B/A 值,这表明对晶体生长或质量传递有很大的相关性。同样,25℃低浓度的速度曲线和一开始全部加入 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 的速度曲线比逐步加入的速度曲线具有较低的 B/A 值,证实了在这些条件下质量传递的降低。

从这些结果可以看出,当温度降低, KCl 浓度增加或者 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 有控制地加入时,则反应速度、恩格尔盐的核晶过程

都成为速度极限 (Rate limility)。在这些条件下,如果反应开始时加入足够的恩格尔盐晶种,则反应速度可以进一步增加。

加晶种的恩格尔盐生成反应: 为了观察在反应开始时加入恩格尔盐晶种的影响,在12°, 18°和25℃进行了一组实验。在每一个实验中,将10克磨细的恩格尔盐(约 100 目)加到 250 毫升 2.6 M KCl 中,然后在整个反应过程中逐步地加入适量(决定于温度)的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 。观察到的速度数据示于图 8。从速度曲线可以看出,诱导期在三个温度下都完全消除了。这样,核晶过程不再是速度——决定因素。因此,方程18在这些情况下都应适用。 $-\ln(1 - X_B)$ 对时间所作的速度曲线图如图 9 所示。极好的线性一致表明方程18是可以遵照的。方程18是通式17的特殊情况,在方程17中表面积非常大,以致于反应物 B 向该表面的质量传递成为速度极限。从到 12° 到 18℃ (图 9)速度常数的少量增加相当于 2 千卡/克分子的活化能。这证明在这些条件下,质量传递是恩格尔盐生成的速度控制过程。在较高的温度下(即25℃)恩格尔盐

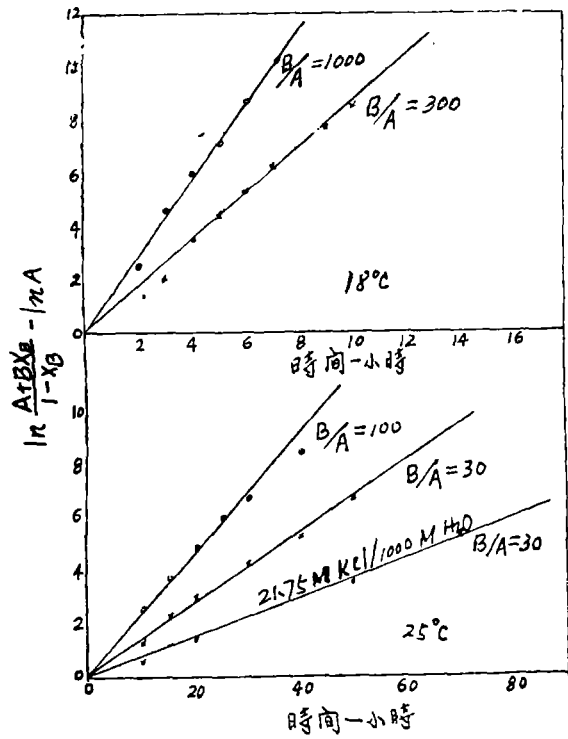


图 7 实验的恩格尔盐生成速度数据的 $\ln[(A + BX_B / (1 - X_B)) - \ln A]$ 对时间图 每一曲线都标明了所选择的适合的 B/A 值。

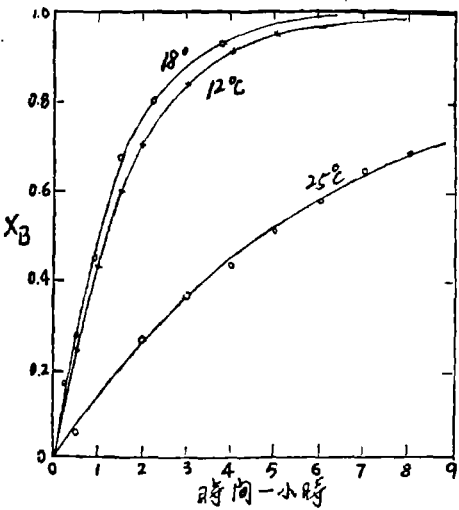


图 8 KCl 向恩格尔盐的转化对时间图(加晶种的反应)

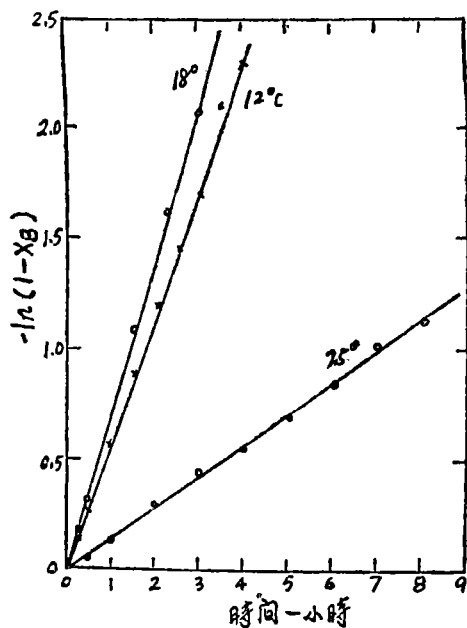


图9 加晶种的恩格尔盐形成反应积分速度方程, $-\ln(1 - X_B)$ 对时间图

的热分解(它是化学控制的反应)引起了恩格尔盐净生成的降低。如前所述, 终于达到分解反应超过生成反应的温度(27°C), 等于或大于此温度时, 用上述反应方案不可能生产恩格尔盐。

在对转化的KCl总量进行修正之后, 可以根据一个速度曲线的最大斜率将加晶种和不加晶种的反应速度作一比较。图4和图8速度曲线的最大斜率按克分子/升、小时计算, 作于图10中。加晶种反应的速度从25°C到18°C迅速增加, 然后在温度低于17°C时开始逐渐降低。从12°C到18°C反应速度逐渐增加, 相应于质量传递控制部分。18°C以上, 化学速度控制的分解反应开始限制反应速度。未加晶种的反应速度随着温度的降低逐渐增加, 但是由于不加晶种反应的速度不能超过加晶种的反应速度, 在低于12°C时反应速度必须达到平稳。此外, 必须记住, 当测定未加晶种反应的最大速度时, 未曾考虑诱导期。因此, 这种简单的比较在很大程度上

上偏向于有利于未加晶种的反应。

总之, 恩格尔盐的生成可以通过下述手段达到KCl最大转化率和反应最大速度。要使反应速度有显著的增加, 在整个反应过程中应逐步加入 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, 而不要开始时全部加入。另外两个增加反应速度的手段是增加KCl浓度和在 CO_2 正压下进行反应。增加KCl浓度可以改变反应的最大转化值, 但与所获得速度的增加相比, 转化的降低是很小的。KCl浓度从50增加到80克分子/1000克分子 H_2O 时, KCl的转化降低4%, 反应速度却增加了50%。在 CO_2 正压下操作将增加 HCO_3^- 的浓度, 因而可以增加反应速度。在10大气压的 CO_2 下, HCO_3^- 浓度将比1大气压 CO_2 下大2倍以上。增加 CO_2 压力的进一步好处是, 既可增加反应速度, 又可增加KCl的转化。在 CO_2 压力从1大气压增加到20大气压时, KCl在18°C的转化可以从69%增加至89%。KCl的转换也可以通过使温度从18°C降到12°C而得到提高。18°C, 1大气压 CO_2 时

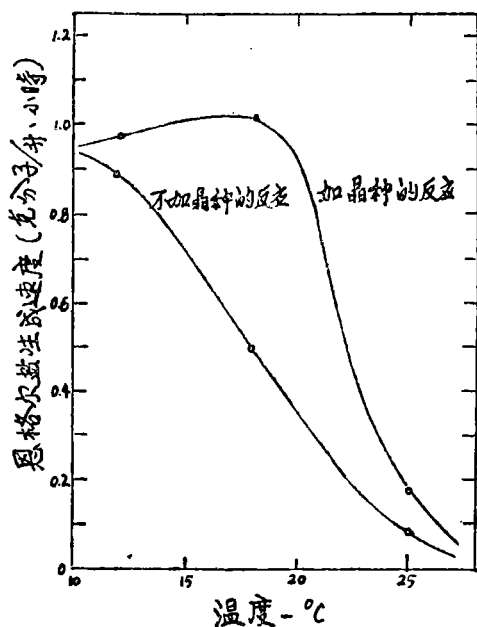


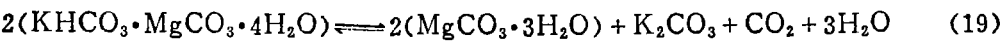
图10 恩格尔盐生成速度对温度图(起始KCl浓度, 50.2克分子/1000克分子 H_2O)

转化为69%，而在12℃，1 大气压 CO₂ 时增加至78%。

利用上述优惠条件，反应速度有可能增加 2.5 倍，或者从 1 克分子/升·小时增加至 2.5 克分子/升·小时。而且，KCl 的转化可以从69%增加至90%左右。

B. 恩格尔的分解：分解方法。两个经常提到的分解恩格尔盐的方法是加热水中晶浆或在其中加入 MgO (Bhavmagary, 1962, Bayliss 和 Koch, 1952, Fxoneh Patent,

1931, Hesmann, 1955, Rrecht, 1901, Werdbxauek, 1973)。但是，使用以上方法的任何一种或者进行它的变化的所有企图都以失败而告终。在所有情况下，MgCO₃·3H₂O 都被碱式碳酸镁所污染，而在许多情况下，仅生成碱式碳酸镁。曾试图用另一些分解复盐的方法，例如，将 KOH 或 NH₄OH 加到恩格尔盐料浆中。这些方法都没有获得成功。再一个方法是想把料浆抽真空，除去 CO₂ 以引起分解。



该法将立即生成碱式碳酸镁，它要引起料浆的迅猛增稠而最大分解为42%。

从这些初步实验可明显地看出，低温和低的 pH 值有利于 MgCO₃·3H₂O 的获得。仔细观察 Bayliss 和 Koch 有关体系的相图(图 11)，需要低 pH 原因就很明显了。MgCO₃·3H₂O 作为稳定固相存在的相区，十分靠近相图的 HCO₃⁻ 轴。要有高的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 比，则需低的 pH。如果 PH 增加使该比值降低时，那末在碱式碳酸镁为稳定固相的相区将发生分解作用。维持低 pH 和高 HCO₃⁻ 浓度的最容易的方法是用 CO₂ 来饱和溶液。

进行了一些实验，在这些实验中加入到恩格尔盐水溶液料浆中是正压的 CO₂ (1—2 大气压)，该料浆在 Parr 低压加氢装置中加热，65℃ 以前的所有温度，仅有的固相分解产物是 MgCO₃·3H₂O。高于此温度，MgCO₃·3H₂O 将被碱式碳酸镁所污染。在所有情况下，KHCO₃ 溶液都作为另外分解产物而得到。因为装拆 Parr 反应器需要时间，不可能准确地测定分解速度。所以速度的测定只能在实验部分描述的开口的搅拌槽反应器中进行。

恩格尔盐和水的比应这样选择，使加进的水刚刚够全部分解恩格尔盐。这种平衡溶液的浓度随温度而变化，该浓度的测定方法是在要求温度条件下将过量的恩格尔盐与水调浆，然后分析最终溶液的组成。在31°，41°，51°，61°和71℃时，这些溶液中的 KHCO₃ 浓度示于图12。在这些条件下得到的恩格尔盐分解速度曲线示于图13。

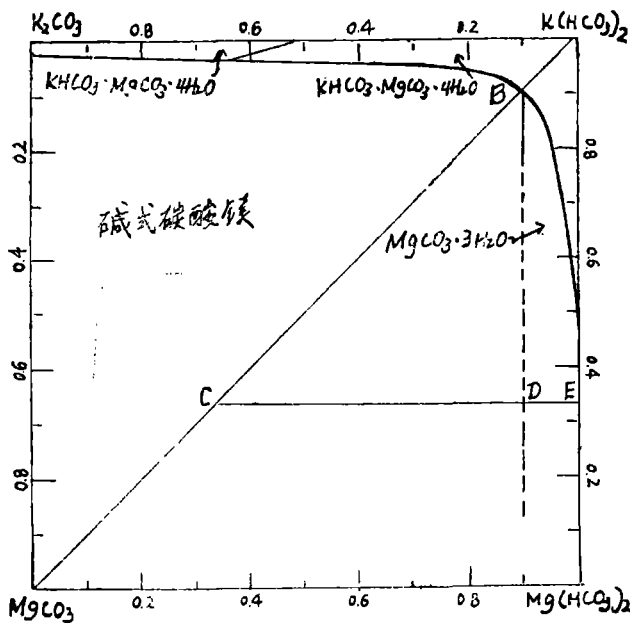


图11 用 Bayliss 和 Koch 的数据作的体系 K⁺ - Mg²⁺ - HCO₃⁻ - CO₃²⁻ 25℃ 的耶涅克相图

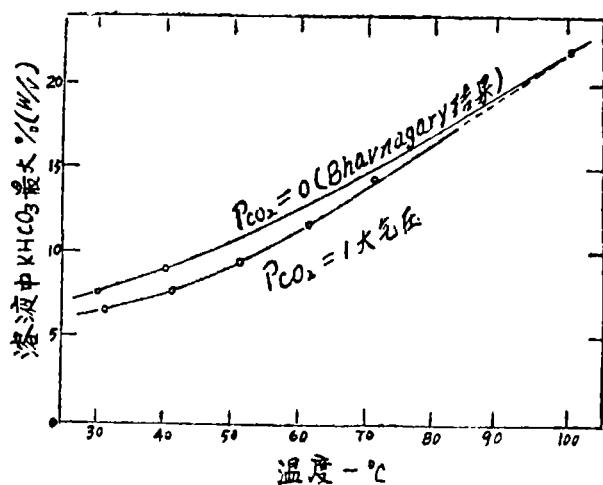


图12 恩格尔盐分解得到的 KHCO_3 最大的溶液浓度对温度的关系

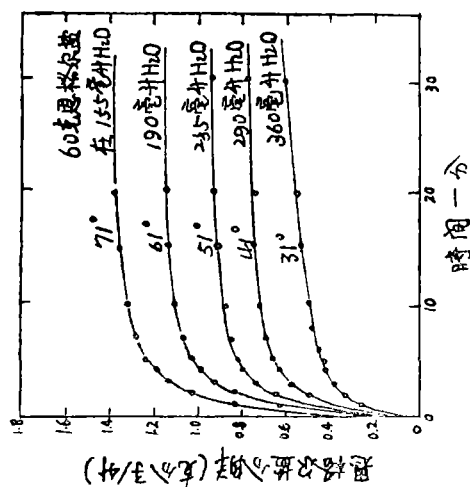


图13 60克恩格尔盐在相应体积水中分解, 在31°, 41°, 51°, 61° 和 71° 时得到的最大 KHCO_3 浓度

通常, 希望在最高温度下分解恩格尔盐, 该温度可以得到最大分解速度和溶液中最高的 KHCO_3 浓度。该上限是由产生无碱式碳酸镁的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的最高温度所支配的。在使用 Parr 反应器的实验中, 纯 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是在65°C产生的(2小时反应周期), 但在70°C时即有痕量的碱式碳酸镁

形成(2小时反应周期)。在开口搅拌槽试验中, 一直到71°C未见到碱式碳酸镁。这两个情况之间的差别是在开口搅拌槽反应器中的反应时间只有20分钟。因此, 可以断定, 可以使用70°C的分解温度, 只要反应时间不超过20分钟。

在70°C分解恩格尔盐, 当被 CO_2 饱和时, 可得到最大的 KHCO_3 浓度(14%)。不用 CO_2 时为15%(图12)。这种差别是由 CO_2 饱和的溶液中存在高度溶解的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 所引起。溶解的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 抑制了 KHCO_3 的溶解度。在反应一开始就用 CO_2 来饱和恩格尔盐料浆, 然后不再继续加入 CO_2 有可能克服这一问题。一旦分解作用开始于 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 稳定相区中, 进入溶液的 KHCO_3 就能维持所需相区内的 HCO_3^- 浓度。

恩格尔盐分解速度方程。恩格尔盐分解速度可以被固体表面的化学反应所控制, 也可以被溶液中的质量传递所控制。在第一种情况下, 反应速度主要取决于固体表面积。对按颗粒大小分配所组成的固相来说, 积分速度方程为 (Smithson 和 Bakhshi, 1969):

$$-\ln(1 - X_B) = kt \quad (20)$$

为了作包含有 X_B 的图形, 必须把方程13的反应量转换成最大平衡浓度的分数。使用这些分数平衡转化来绘制 $-\ln(1 - X_B)$ 对时间的图不是直线。所以, 表面化学反应控制就可以否定了。

粒状固体的溶解或分解的质量传递速度控制决定于固体的表面积以及固体表面和整个(bulk)溶液浓度之间溶解物类的浓度差。表面积与 $(1 - X_B)$ 成比例, 但是当有颗粒大小分配存在时, 表面积的变化更接近于与 $(1 - X_B)$ 成比例。扩散物类在固体表面和整个溶液中的浓度差与 $(1 - X_B)$ 成比例。根据这两个比例可以表示为:

$$\text{速度} = k(1 - X_B)(1 - X_B) \quad (21)$$

将方程21积分得到如下的积分速度方程:

$$\frac{X_B}{1 - X_B} = kt \quad (22)$$

作图13计算而得的分式平衡转化的 $X_B/1 - X_B$ 对时间的图(如图14所示)。在这些图形中的实验数据的直线一致性,表明质量传递是可能的速度控制过程。

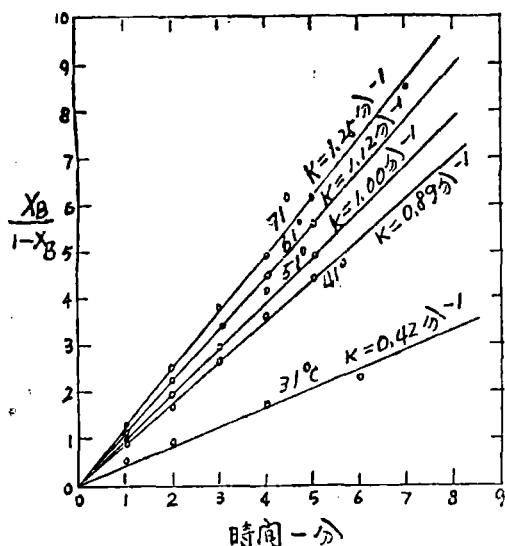


图14 恩格尔盐分解速度数据的积分速度方程图 $[X_B/(1 - X_B)] = kt$

如果反应活化能低于6千卡/克分子时,就可以证实质量传递控制。在图14中确定的速度常数的 Arrhenius 图示如图15。从41°C到71°C均为直线关系,并且使活化能为2.3千卡/克分子。这就明确地证实了温度在40°C以上时,质量传递作为恩格尔盐分解中的速度控制过程。低于40°C时活化能显著地增加。在这个范围内分解反应则变成化学速度控制。这一点,以前在恩格尔盐形成过程中就指出了,当温度升至18°C以上时,恩格尔盐的分解作用(化学控制反应)迅速地增加,

因而降低其生成的净速度。在27°C以上的某温度,分解反应速度超过了生成反应速度。当温度进一步增高时,化学控制的分解反应速度继续增加,一直到它被质量传递所限制为止(40°C以上)。质量传递形成范围,化学反应控制的分解范围和质量传递控制的分解范围之间的关系示于图16。

总之,恩格尔盐分解的优惠条件是:将243毫升水和100克恩格尔盐加热至70°C。水必须在反应一开始时就用 CO_2 饱和和以确保整个分解过程中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形成。当溶解的 KHCO_3 已能维持需要的 HCO_3^- 时,在分解过程中不要继续加 CO_2 。完全分解所需要的时间为20—30分钟,所得溶液中 KHCO_3 为15%(重量%)。

结 论

1. 从 CO_2 所饱和的 KCl 溶液中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 料浆生产恩格尔盐时,对生成速度和产量有利的条件是:低的固相 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 含量,高的 KCl 浓度,正压的 CO_2 ,恩格尔盐晶种的存在,和低温(12°—18°C)。在最优条件下,可以达到产率为2.5克分子/升,小时, KCl 向恩格尔盐的转化率为90%。加晶种的恩格尔盐形成反应一直到18°C时是由质量传递控制。高于18°C,反应速度被化学控制的恩格尔盐热分解所限制。热分解的速度随温度而增加,这就导致了恩格尔盐净生成率的降低,在27°C左右时变为零。

2. 恩格尔盐水溶液料浆的热分解一直到40°C是用化学反应来控制速度的,在此温度之上,为质量传递控制速度。40°C以上是质量传递可以用2.3千卡/克分子的活化能来证实。最优的分解条件是70°C时,100克恩格尔盐/243毫升 H_2O ,结果得到15%(重量/体积)的 KHCO_3 溶液。开始用 CO_2 饱和和分解料浆,溶液组成可以维持在 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是稳定固相的相区,当溶解的 KHCO_3 的生产维持所需相区之内的溶液组成时,一旦分解作用从该相区开始,可不再继续加 CO_2 。

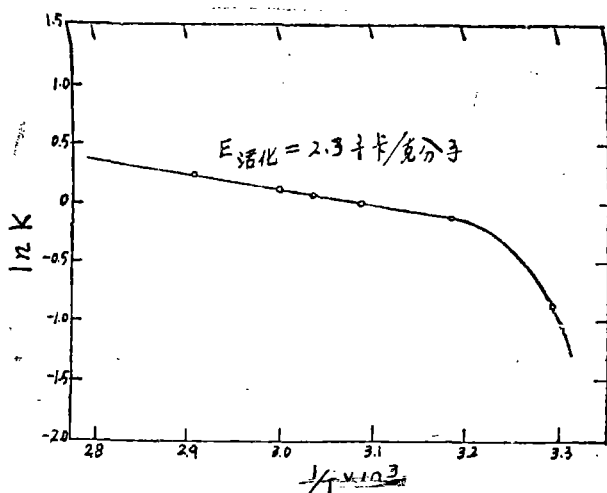


图15 从恩格尔盐分解反应(图14)得到的速度常数 k 的 Arrhenius 图

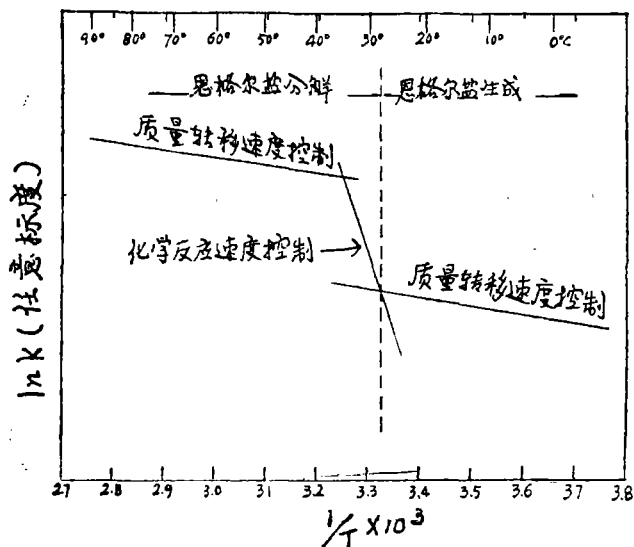


图16 在恩格尔盐生成和分解中不同反应速度控制方式的图示

术 语

A = 在给定时间内与所存在的恩格尔盐晶核总数成比例的因素。

B = 在给定时间内与恩格尔盐晶体表面积成比例的因素。

$(C_k)_n$ = 在取第 n 次试样时溶解的 KHCO_3 浓度, 克/毫升。

C_n = 在取第 n 次试样时, 溶液中 KCl 的浓度, 克/毫升。

J = 在接近于反应终点, 即所有固相 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 已耗尽, 溶液中 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 浓度开始减小时, 对体积减小所做的校正; $J = L(X_E - X_E')$, 毫升。当 $X_E - X_E' \leq 0$ 时, $J = 0$ 。

L = 由于 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶解而增加的体积 (Volume Contribution), 毫升。

v = 每次取样的体积, 毫升。

V_k = 由于包含于原始恩格尔盐中的 KHCO_3 的完全溶解而造成的溶液体积的增加, 毫升。

$(V_m)_n$ = 由于在取第 n 次试样时, 溶解的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 所造成的溶液体积的增加, 毫升。

V_n = 当从反应料浆中已经取走第 n 次试样时尚存的溶液总体积, 毫升。

$(V_s)_n$ = 在取第 n 次试样时, 溶液的总体积, 毫升。

V_w = 水的起始体积, 毫升。

V_o = 从起始 KCl 溶液到 MgCl_2 和 KCl 的最终平衡溶液过程中体积的变化, 毫升。

(W_k) = 起始恩格尔盐所含 KHCO_3 的重量, 克。

W_o = KCl 的起始重量, 克。

X_B = 组份 B 的分式 (Fractional) 转换。

$(X_D)_n$ = 在取第 n 次试样时恩格尔盐的分式分解。

$(X_E)_n$ = 在取第 n 次试样时所达到的分式 X_{eq} 。

$X_E' = X_{eq}$ 减去 X_E 值, X_E 是化学计量地相当于溶解的 $(\text{MgHCO}_3)_2$ 量。

X_{eq} = 在平衡时转化为恩格尔盐的分式起始 KCl 。

(下转第 111 页)

排除碳酸盐双配位基团 (bidentate Carbonate group) 存在的可能^[7,8]。因为在 1640—80cm⁻¹ 区的宽带,可能是由 H—O—H 和 CO₃²⁻ 基所引起。

三水碳酸镁的红外光谱表明, 1425cm⁻¹ 1480cm⁻¹ 频率是碳酸氢盐的特征频率^[9]。此外在 1535cm⁻¹ 的带表明该化合物是碱式碳酸盐^[9-12]。所以, 所得数据表明三水碳酸镁应正确地表示为 Mg(OH)(HCO₃)·2H₂O。因而光谱数据证明水合三水碳酸镁的以上表明与另外作者^[1-3]由热化学测定所提出的相同。Mg(OH)(HCO₃)·2H₂O 的红外光谱数据与 Hunt 等人^[9]提出的碱式碳酸镁数据也是很一致的, 但是他们没有给出碱式碳酸镁的任何分子式。

参 考 文 献

- [1] W. A. Davis, J. soc. chem. Ind., 1906, 28. 788. 973.
- [2] MENZEL, BRUCKNER and SCHULZ, Z. Electrochem., 1930, 36. 188.
- [3] R. M. DELL and S. W. WELLER, Trans. Faraday Soc., 1959. 55. 2203.
- [4] G. VON KNORRE. Z. Anorg. Chem., 1903. 34. 278.
- [5] J. BERZELIUS, Lehrbuch der

Chemie, Dresden, 1835, 4, 331, Ann. Chim. Phys., 1820. 14. 370.

- [6] F. A. MILLER and C. H. WILKING, Anal. Chem., 1952. 24, 1253.
- [7] V. DVORAK, W. FEITKNECHT and P. GEORGES. Helv. Chim. Acta., 1969. 52. 501.
- [8] K. NAKAMOTO, "Infra-red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and sons, Inc., New York, 1963.
- [9] J. M. Hunt, M. P. WISHER and L. C. BONHAM, Anal. Chem., 1950, 22. 1479.
- [10] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE and R. S. NYHOLM. J. Chem. soc., 1958. 3137.
- [11] P. TARTE, Proc. 4th Intern. Meeting Mol. Spectry. Bologna 1959, 3. 1041.
- [12] J. A. GOLDSMITH and S. D. ROSS. Spectrochim. Acta. 1966. 22, 1069.

译自《J. Indian Chem. Soc.》
vol. L 11, 1975, 9, p.
797-799.

夏树屏译 曹兆汉校

(上接第96页)

参 考 文 献

- Bhaunagary. H. M. Chem. Age. India, 19, 110 (1962).
- Bayliss, N. S., Koch, D. F. A., Aust. J. Appl. Sci., 3, 237 (1952).
- French patent 715007 (1931).
- Heimann, H. H., Bull. Res. Council Isnael, 5c, 113 (1955).
- Pnecht, H., Germann Patent 143408 (1900).
- Pnecht, H., British Patent 2043 (1901).

- Smithson G. L. Bakhshi, N. N. Can. J. Chem. Eng., 47, 508 (1969).
- Smithson G. L., Bakhshi, N. N., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 99 (1973).
- Smithson, G. L., Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, 1973.
- Weidbrueck, E., Chem. Tech. (Berlin), 15, 188 (1942).

译自《Industrial & Engineering Chemistry》1976.
vol. 15, No. 6, p. 450-58.

刘如芳译 曹兆汉 康定学校