复杂无机化合物组成与热力学数据间的线性关系及其初步应用

刘桂华 李小斌 李永芳 彭志宏

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083. Email: s-alum@mail.csut.edu.cn)

摘要 复杂无机化合物的结构复杂, 种类繁多, 热力学数据很难准确地全部测定. 对组成近似的复杂化合物的热力学数据进行了分析, 发现其生成焓、Gibbs 自由能、焓和恒压热容与其组成均存在较好的线性关系. 根据这种线性关系可推算出其他化合物的热力学函数值, 计算了氧化铝生产中常见的渣相——钠硅渣的热力学数据. 在生成钠硅渣时, 计算了 SiO_2 在铝酸钠溶液中的平衡浓度, 并与实验结果对比, 两者吻合较好.

关键词 复杂无机化合物 热力学计算 线性关系 水合铝硅酸钠

复杂化合物是具有特殊性质的一类重要物质. 以钠硅渣为例, 它是氧化铝生产中一种重要的物质, 涉及脱硅、结疤等重要的技术问题, 是影响生产技术经济指标的重要因素. 在不同条件下, 组成及平衡溶解度不同; 但目前理论上无法预测或设计其在不同条件下的化学行为, 而热力学数据是解决这些难题的一个关键因素. 由于复杂化合物的结构比较复杂, 种类繁多, 以目前的量热技术无法测得它们的热力学数据.

对于有机化合物, 由于其结构存在较多的共性, 各基团对热力学函数值的贡献有比较成熟的推算方法^[1]. 对于无机化合物, 碳酸盐、硫酸盐等较简单的含氧酸盐的热力学函数值经验公式较多^[2-4]. 对于一些复杂的化合物, 一般是将复杂化合物看成简单氧化物反应的结果, 在生成热或自由能的计算上采取的形式为

$$\text{M}_m\text{YO}_{n+1} = \text{M}_m\text{O} + \text{YO}_n,$$

$$H_f(\text{M}_m\text{YO}_{n+1}) = H_f(\text{M}_m\text{O}) + H_f(\text{YO}_n) + H_R, \quad G_f(\text{M}_m\text{YO}_{n+1}) = G_f(\text{M}_m\text{O}) + G_f(\text{YO}_n) + G_R,$$

其中 $H_f(\text{M}_m\text{O})$, $H_f(\text{YO}_n)$, $G_f(\text{M}_m\text{O})$, $G_f(\text{YO}_n)$ 分别指在标准状态下氧化物的生成热和 Gibbs 自由能. 计算主要表现在 H_R 和 G_R , 无论是温元凯法^[5, 6]或 Erck 法^[7], 还是陈念贻等^[8]改进的方法, 经验公式中的参数太多. 且这些公式主要是计算化合物在标准状态下的生成热和 Gibbs 自由能, 对焓, 特别是热容的计算都没有涉及. 因此, 这些方法只能用于在标准状态下预测反应的可能性, 在非标准状态下, 必须有焓和热容的数值才能进行. 通过加和性原则等处理这些复杂化合物的热力学数据误差较大, 可靠性差. 迫切需要寻求一种规律或一种方法推算这些化合物的热力学数据, 以研究复杂化合物在不同体系中某一反应的可能性和多种反应存在时的反应序.

1 热力学数据与组成的线性关系

一般处理化合物的热力学数据时, 总希望根据化合物的结构式寻找各键参数与热力学函数值间的规律性, 从而得到物理意义较明确的经验公式. 对于复杂化合物而言, 其结构复杂, 结构式不明确, 难以找到键参数与热力学数据间的对应关系. 本文在研究中发现, 组成相似的复杂化合物热力学数据与其组成存在明显的线性关系, 现以简单的水合铝酸钙为例, 说明其推算方法.

水合铝酸钙有各种形式: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. 从氧化物表示的组成可以看出, 变化的只是 CaO , H_2O 的分子比, 可以设计其线性方程式如下:

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + m(\text{CaO})\Delta H_1^0 + n(\text{H}_2\text{O})\Delta H_2^0, \quad (1)$$

其中 ΔH_0^0 , ΔH_1^0 , ΔH_2^0 是和生成焓有关的数值, 可以认为是氧化物的表观生成焓; $m(\text{CaO})$, $n(\text{H}_2\text{O})$ 是指水合铝酸钙(以氧化物形式表示)中 CaO , H_2O 的分子比. 在标准状态下各种形态水合铝酸钙的生成焓均可查到, 以多元线性最小二乘法进行拟合, 其结果是

$$\Delta H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,666.23 - 704.20\,m(\text{CaO}) - 294.98\,n(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

相关系数 $R = 0.999\,9$.

从(2)式可以发现, 结构相似的水合铝酸钙在标准状态下的生成焓具有很好的线性关系.

同理可以线性拟合 Gibbs 自由能、熵, 其结果是

$$\Delta G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,574.76 - 672.88\,m(\text{CaO}) - 237.08\,n(\text{H}_2\text{O}), \quad (3)$$

$$S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 57.01 + 39.14\,m(\text{CaO}) + 38.92\,n(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

相关系数分别为 0.999 和 0.998.

(3)和(4)式表明, 对于水合铝酸钙而言, 其 Gibbs 自由能和熵值在标准状态下均具有良好的线性关系. 标准状态下生成焓、自由能和熵的拟合结果与文献报道的结果对比于表 1.

表 1 水合铝酸钙热力学函数值拟合结果与文献报道的结果^[9]

物质名称	ΔH_{ref}^0 /kJ · mol ⁻¹	ΔH_{sim} /kJ · mol ⁻¹	ΔG_{ref}^0 /kJ · mol ⁻¹	ΔG_{sim} /kJ · mol ⁻¹	S_{ref}^0 /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	S_{sim} /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5 548.00	-5 548.71	-5 015.70	-5 015.86	409.60	407.94
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	-8 317.79	-8 317.62	-7 347.82	-7 348.29	717.97	719.51
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	-10 087.62	-10 087.64	-8 771.04	-8 770.76	953.95	953.02
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-5 319.54	-5 320.23	-4 617.88	-4 618.42	485.76	485.34
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-5 435.85	-5 434.67	-4 818.04	-4 817.14	445.18	446.64

计算结果表明, 对于水合铝酸钙生成焓的文献值与拟合值相对误差均小于 0.02%, Gibbs 自由能的文献值与拟合值的相对误差均小于 0.01%, 熵的文献值与拟合值的相对误差均小于 0.33%. 说明水合铝酸钙间的热力学函数值与其组分存在较好的线性关系.

在实际应用热力学数据解决问题时, 体系一般处于非标准状态, 这就需要通过恒压热容等数据计算各化学反应在不同条件下的自由能以确定反应的可能性和反应序. 恒压热容一般表示为 $C_p = a + 10^{-3}bT + 10^5cT^{-2}$, 各种水合铝酸钙的热容数据见文献[9]. 分别按 a , b , c 与组分进行线性拟合时, 发现文献值与拟合值相差很大, 相关系数一般小于 0.87. 其原因可能是 a , b , c 均是拟合值, 是一种经验参数, 并没有明确的物理意义. 根据恒压热容的定义($C_p = \partial H / \partial T$), 可以认为在确定的温度下其恒压热容值是一确定值. 据此, 计算了在 300 和 400 K 下的热容值, 然后以多元线性方程进行拟合, 其拟合值与文献值的对比列于表 2. 结果表明, 不同温度下的热容值与水合铝酸钙的组成存在良好的线性关系, 拟合的结果可靠. 因而, 对于其他类似于水合铝酸钙的铝酸盐可以通过插值计算其热力学函数值.

本文对其他复杂化合物进行相同的热力学数据线性拟合, 均发现存在良好的线性关系.

在标准状态下的拟合值列于表 3.

表 2 水合铝酸钙恒压热容的文献值与拟合值^[8]

物质名称	$C_{p300K} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$			$C_{p400K} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		
	文献值	拟合值	相对误差/%	文献值	拟合值	相对误差/%
3CaO · Al ₂ O ₃ · 6H ₂ O	454.86	449.76	1.12	478.15	478.40	-0.005 1
4CaO · Al ₂ O ₃ · 13H ₂ O	762.57	768.90	-0.83	863.90	869.20	-0.61
4CaO · Al ₂ O ₃ · 19H ₂ O	1 006.50	1 002.70	0.38	1 171.35	1 168.17	0.27
CaO · Al ₂ O ₃ · 10H ₂ O	512.90	512.87	0.012	589.24	593.73	-0.76
2CaO · Al ₂ O ₃ · 8H ₂ O	478.71	481.31	-0.54	542.91	536.06	1.26

表 3 复杂化合物的生成焓、自由能、熵及热容的拟合值

序 号	物质名称	$-\Delta H^0$ /kJ · mol ⁻¹	$-\Delta G^0$ /kJ · mol ⁻¹	S /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	C_{p300k} /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	C_{p400K} /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
I	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	4 837.67	4 491.85	265.01	265.31	316.68
	CaO · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ · 2H ₂ O	6 634.06	6 193.26	393.93	372.83	430.93
	CaO · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ · 4H ₂ O	7 249.63	6 691.26	468.29	427.39	494.83
	CaO · Al ₂ O ₃ · 7SiO ₂ · 6H ₂ O	10 559.80	9 741.36	736.03	643.23	730.10
	2CaO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ · H ₂ O	6 177.48	5 800.56	295.28	305.16	360.11
	4CaO · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · H ₂ O	13 723.48	12 937.56	612.11	672.89	808.55
	2CaO · 2Al ₂ O ₃ · 8SiO ₂ · 7H ₂ O	14 191.48	13 133.52	899.41	827.49	957.71
II	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	6 825.06	6 442.05	255.62	328.46	403.64
	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2 579.49	2 433.64	98.22	123.37	149.93
	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	4 118.26	3 797.47	203.23	234.53	288.92
	3Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ · H ₂ O	5 632.60	5 261.92	248.33	283.07	334.82
III	MgO · SiO ₂	1 545.76	1 458.06	63.82	77.92	90.86
	2MgO · SiO ₂	2 172.12	2 053.72	95.38	108.49	133.92
	3MgO · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	4 316.83	3 993.30	231.99	256.03	306.96
	3MgO · 4SiO ₂ · H ₂ O	5 855.97	5 477.19	260.09	315.91	361.46
	5MgO · 8SiO ₂ · 9H ₂ O	13 181.72	12 043.84	743.38	887.30	967.45
	7MgO · 8SiO ₂ · H ₂ O	12 039.50	11 309.88	515.39	627.63	724.94
	3MgO · 4SiO ₂ · 4H ₂ O	6 754.21	6 199.29	369.27	420.33	484.70
	MgO · SiO ₂ · H ₂ O	1 845.12	1 698.76	100.21	112.73	131.94
IV	CaO · SiO ₂	1 628.81	1 542.16	74.86	88.55	104.44
	CaO · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	3 141.22	2 876.77	175.58	175.71	200.47
	2CaO · SiO ₂ · 1.17H ₂ O	2 661.05	2 478.64	163.61	177.69	189.69
	2CaO · 3SiO ₂ · 2.5H ₂ O	4 914.48	4 533.90	268.52	278.99	317.03
	3CaO · 2SiO ₂ · 3H ₂ O	4 819.49	4 442.48	311.83	316.93	338.53
	4CaO · 3SiO ₂ · 1.5H ₂ O	6 014.04	5 638.84	325.26	363.92	406.57
	5CaO · 6SiO ₂ · 3H ₂ O	9 945.37	9 275.35	511.17	557.58	642.47
	5CaO · 6SiO ₂ · 5.5H ₂ O	10 679.64	9 850.22	601.56	626.80	702.06
	5CaO · 6SiO ₂ · 10.5H ₂ O	12 112.17	10 999.97	782.33	765.22	824.24
	6CaO · 6SiO ₂ · H ₂ O	10 062.35	9 483.35	485.39	559.02	650.94

续表 3

序号	物质名称	$-\Delta H^0$ /kJ·mol ⁻¹	$-\Delta G^0$ /kJ·mol ⁻¹	S /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	C_{p300K} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	C_{p400K} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
V	Na[AlSiO ₄]	2 079.94	1 964.39	109.90	120.17	138.01
	NaAl[Si ₂ O ₆]	2 996.86	2 827.97	162.20	171.55	198.89
	NaAl[Si ₃ O ₈]	3 913.78	3 691.54	214.50	214.22	240.16
	Na[AlSi ₂ O ₆]·H ₂ O	3 298.25	3 078.59	234.31	222.94	259.77
VI	CaO·MgO·SiO ₂	2 257.68	2 140.12	108.37	124.28	141.96
	CaO·MgO·2SiO ₂	3 200.97	3 027.54	146.79	160.54	193.47
	2CaO·MgO·2SiO ₂	3 874.39	3 674.81	201.81	207.97	240.44
	3CaO·MgO·2SiO ₂	4 547.80	4 322.07	256.83	255.41	287.41
VII	K ₂ O·SiO ₂	1 583.12	1 624.02	137.17	131.50	137.29
	K ₂ O·2SiO ₂	2 499.40	2 554.52	184.90	178.78	190.62
	K ₂ O·4SiO ₂	4 331.94	4 415.53	280.34	279.33	308.29
	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4 228.82	4 310.72	274.70	260.63	299.19
	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	6 061.37	6 171.72	370.14	341.18	407.78
	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	7 893.91	8 032.73	465.59	404.72	494.43
VIII	2Li ₂ O·SiO ₂	2 342.79	2 382.99	134.81	149.28	165.04
	Li ₂ O·SiO ₂	1 636.51	1 661.40	83.48	97.07	114.99
	Li ₂ O·2SiO ₂	2 566.74	2 601.21	115.63	141.91	169.00
	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	4 231.15	4 291.05	200.90	228.77	271.01
	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	6 091.61	6 170.68	265.20	318.46	379.05
	Na ₂ O·SiO ₂	1 542.91	—	—	—	—
IX	2Na ₂ O·SiO ₂	2 159.83	—	—	—	—
	Na ₂ O·2SiO ₂	2 468.91	—	—	—	—
	Na ₂ O·3SiO ₂	3 394.91	—	—	—	—
	Na ₂ O·SiO ₂ ·5H ₂ O	3 048.40	—	—	—	—
	Na ₂ O·SiO ₂ ·9H ₂ O	4 252.79	—	—	—	—
X	CaO·B ₂ O ₃	2 032.42	1 925.61	105.12	104.92	125.71
	CaO·2B ₂ O ₃	3 360.25	3 167.03	134.70	159.08	202.00
	2CaO·B ₂ O ₃	2 731.48	2 593.49	144.55	147.00	172.97
	3CaO·B ₂ O ₃	3 430.54	3 261.38	183.98	189.09	220.23
XI	CaO·TiO ₂	1 660.59	1 575.25	93.64	98.05	112.22
	3CaO·2TiO ₂	3 950.50	3 751.01	234.71	240.14	269.55
	4CaO·3TiO ₂	5 671.66	5 386.85	328.44	338.99	381.20
XII	TiO	554.92	563.12	29.53	42.63	48.37
	Ti ₂ O ₃	1 504.77	1 529.59	83.30	98.70	114.79
	Ti ₃ O ₅	2 454.62	2 496.06	138.08	154.76	181.20
	Ti ₄ O ₇	3 404.47	3 462.54	198.86	210.83	247.62
	TiO ₂	944.75	959.84	50.63	55.34	63.92

对比于文献的值^[9~12], 拟合值与文献值相近, 说明热力学函数值与组成均存在较好的线性关系. 其中生成焓、自由能和熵值的线性关系很好, 相对误差一般小于 2%. 对于不同温度下的热容值, 其线性关系相对较差, 但相对误差均在 5% 以内. 考虑到不同文献间的热力学数

据值一般存在一定的差别,可以认定,对于结构相同(或相似)的一类化合物,其热力学函数值与组成存在线性关系.

从表 3 也可以看出,不仅铝酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐间存在明显的线性关系,而且其他硼酸盐和钛酸盐间也存在线性关系,即组成近似的复杂无机化合物其热力学数据与其组成存在线性关系.因而,对于结构类似或组成类似的其他化合物,可根据线性关系,从已知化合物的热力学数据推算其他物质的热力学数据.

2 水合铝硅酸钠热力学数据的计算

氧化铝生产主要是解决铝硅分离的问题,而硅主要以钠硅渣(水合铝硅酸钠)的形式从铝酸钠溶液中沉淀析出,其结构属于沸石类^[12],但组成是变化的,其热力学数据未见报道,这给氧化铝基础理论研究和新工艺研究带来很大的困难.水合铝酸钠的化学式一般是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,其组成与表 3 中 V 组化合物相似.根据线性关系,通过插值计算了钠硅渣在标准状态下的生成焓、Gibbs 自由能和熵,并根据相同温度下各物质的恒压热容存在的线性关系,计算在不同温度下的热容值,经线性拟合求出恒压热容的一般表达式,得到 a, b, c 的值(表 4).钠硅渣的计算值没有经实验证实,本文选取温元凯^[5]的计算方法计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在标准状态下的生成焓, Gibbs 自由能,其比较见表 5.计算结果表明,两者最大相对偏差小于 4%,结果可靠.

表 4 钠硅渣热力学函数计算值

钠硅渣的化学式	$-\Delta H^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
				a	b	c
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 762.65	-4 430.02	364.01	66.23	254.27	18.28
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	-4 577.99	-4 246.13	369.95	46.01	283.09	27.52

表 5 文献计算值与本文拟合结果

钠硅渣的化学式	$-\Delta H^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$-\Delta G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	文献计算值	本文拟合值	文献计算值	本文拟合值
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 585.21	-4 762.65	-4 318.68	-4 430.02

根据上述钠硅渣热力学的计算值,并结合钠硅渣生成反应的方程式,可计算生成钠硅渣时在不同条件下二氧化硅的平衡浓度^[13].

Gibbs 自由能值根据

$$\Delta G_T = \Delta G_{298} - (T-298) \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT/T + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \tag{6}$$

在平衡时,

$$0 = \Delta G_T + RT \ln K, \tag{7}$$

则

$$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}] = (a_k [\text{OH}^-] e^{\Delta G_T^0/RT}) / [\text{Na}^+]$$

据此计算了二氧化硅的平衡浓度,并与文献的实验测定值^[15, 16]对比(图 1)。尽管在不同条件下,生成钠硅渣时二氧化硅测定的平衡浓度是不同的,但基本规律是一致的,对比图 1 的结果,说明计算结果与文献测定结果基本相吻合。这从另一方面说明了钠硅渣热力学数据计算是可信的。

3 结论

组成相似的化合物不仅生成焓、Gibbs 自由能与其组成存在良好的线性关系,而且熵和恒压热容也存在较好的线性关系。根据线性关系,计算了钠硅渣的热力学数据。在此基础上,计算了生成钠硅渣时二氧化硅的平衡浓度与温度的关系,计算结果与实验结果相吻合。这从另一方面说明了钠硅渣热力学数据计算是可信的。

致谢 感谢中国科学院化工冶金研究所许志宏教授的赐教。本工作为国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999064900-2-1)。

参 考 文 献

- 1 鲍景旦编. 实用热化学. 上海: 华东化工学院出版社, 1988. 93~124
- 2 许志宏, 王乐珊编著. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987. 136~149
- 3 张衡中. 碳酸盐分解温度的变化规律. 有色金属, 1994, 46(3): 58~60
- 4 戴长文, 王振民, 徐 琰, 等. 碳酸盐标准生成焓的计算. 高等学校化学学报, 1996, 17(12): 1937~1939
- 5 温元凯, 邵 俊, 陈德伟. 含氧酸盐矿物生成自由能的计算. 地质科学, 1978, 4: 348~357
- 6 温元凯, 邵 俊, 王三山, 等. 含氧酸盐及矿物生成热的简单计算. 金属学报, 1979, 15(1): 98~108
- 7 Erđ E. Thermodynamic properties of sulphites I. Standard heats of formation. Collection Czechoslov Chem Commun, 1962, 27: 1428~1437
- 8 陈念贻, 温元凯. 二元复合氧化物的稳定规律. 金属学报, 1979, 15(1): 85~90
- 9 ,著. 矿物学中的热力学方法. 夏林圻译. 北京: 地质出版社, 1982. 136
- 10 , , . 硅酸盐热力学. 蒲心诚, 曹建华译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983. 345
- 11 Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substance II. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
- 12 Ihsan B. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1993
- 13 杨重愚主编. 氧化铝生产工艺学. 修订版. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 250~253
- 14 杨显万, 何蔼平, 袁宝卅, 等. 高温水溶液热力学数据计算手册. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 3
- 15 Cresswell P J. Factors affecting desilication of Bayer process liquors. CHEMECA, 1984, 48: 285~292
- 16 Jamialahmadi M J, M ller-Steinhagen H. Determining silica solubility in Bayer process liquor. JOM, 1998, 11: 44~49

(1999-07-09 收稿, 2000-04-19 收修改稿)

图 1 在不同温度下生成钠硅渣时二氧化硅的平衡浓度计算值与实验值的比较
 $\alpha_k = 1.5$, $\text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ g/L}$. 1——文献[15], 2——本文, 3——Hewett 等人¹⁾

1) Hewett K J, White A J, Roach G I. Silica Solubility in Plant Liquors. AJW23/MDR (Confidential Report), 1987
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-13-1386>