

氢氧化镁沉淀热力学、动力学及控制

许荣辉, 李海民

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 分析了氢氧化镁絮状沉淀生成的热力学、动力学, 提出了使其结晶的控制措施。
关键词: 氢氧化镁; 沉淀; 动力学; 热力学
中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)02-0040-04

0 前言

在高纯氢氧化镁的生产中常碰到的, 也是最棘手的一个问题就是生成的氢氧化镁沉淀为絮状。其过滤性能极差, 晶形不好, 不利于工业化生产。本文正是基于此, 对絮状氢氧化镁沉淀生成的动力学、热力学进行讨论, 从而给出生产中控制其晶形生长的一些措施。

1 结晶热力学

在 Mg^{2+} 和 OH^- 过饱和的溶液中, 如果生成 $Mg(OH)_2$ 晶核, 体系的自由能变化分为两项:

- a. 新相形成化学热的变化。
- b. 表面能的增加。

其中新相形成化学势的变化为负, 有利于析晶, 其大小为:

$$\begin{aligned}\Delta G_v &= n(\mu_s - \mu_l) \\ &= (4\pi r^3/3 V_m)(\mu_s - \mu_l) \\ &= (4\pi r^3/3 V_m)(RT \ln P_s - RT \ln P_l) \\ &= (4\pi r^3/3 V_m) RT \ln P_s/P_l \\ &= -(4\pi r^3/3 V_m) RT \ln P_l/P_s\end{aligned}\tag{1}$$

上式中 V_m 系摩尔体积, 等于 M/ρ , M 为摩尔质量, ρ 为密度; μ_s 为晶相化学势, μ_l 为离子

在溶液中化学势。

$$\begin{aligned}\text{表面能的增加 } \Delta G_2 &= A\gamma \\ &= 4\pi r^2 \sigma n\end{aligned}\tag{2}$$

体系总自由能变为

$$\Delta G = -(4\pi r^3/3 V_m) RT \ln P_l/P_s + 4\pi r^2 \sigma n\tag{3}$$

式中: r 为晶核半径, σ 为比表面能, n 为晶核数。

当晶核很小时, 由于其巨大的比表面积造成的表面能很大, 晶核形成放出的 ΔG_v (晶格能) 不足以抵消形成巨大表面积而增加的表面能 ΔG_2 。此时, 从热力学角度讲, 晶核不能形成。

当晶核尺寸很大时, $|\Delta G_v| \gg |\Delta G_2|$, 体系总自由能变为 $\Delta G < 0$, 从热力学角度反应已可自发进行。在二者之间有一极大能垒 ΔG_{max} 。见图1。

$$\begin{aligned}\text{令 } d(\Delta G)/dr &= 0 \\ \text{即: } -(4\pi r^2/V_m) RT \ln P_l/P_s + 8\pi r \sigma n &= 0 \\ \ln P_l/P_s &= (M/\rho)(2n\sigma/RTr)\end{aligned}\tag{4}$$

r_1 即 ΔG_{max} 时的半径。

$$\begin{aligned}\text{将(4)代入(3)得:} \\ \Delta G_{max} &= 4\pi r_c^2 \sigma n/\beta \\ &= (1/3) \sigma \Delta c\end{aligned}\tag{5}$$

A_c 为新相总表面积, σ 为表面能。 Mg^{2+} 与 Na^+ 相比, 电荷高而半径小, 离子键强, 键能大, 故氢氧化镁晶体的表面能比氯化钠的为高, 亦即氢氧化镁晶体的成核位垒比氯化钠的高。

在 ΔG_{max} 为整个晶核表面能的三分之一。当晶核小时, 表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变, 有序性降低, 随晶核细化, 这种表面无序程度不断向纵深扩展, 结果使晶核结构趋于无定形化, μ_s 增大, 体系能量趋于增大, $|\Delta G_v|$ 减小, 亦即成核推动力下降。

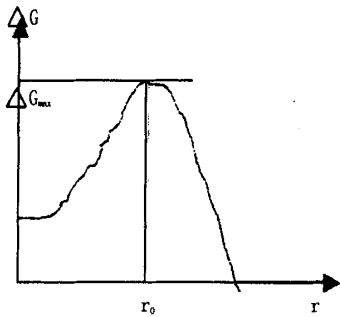


图 1 晶核半径对成核位垒的影响
Fig. 1 Influence of crystal nucleus radius on nucleation energy barrier

综上, 液-固相之间的自由能差 ΔG_v 只能提供形成临界晶核所需表面能的三分之二, 而另外所需的三分之一 (ΔG_2), 对于均匀成核而言, 要依靠系统内部存在的能量起伏来补足。

系统内形成 r_c 大小的粒子数 $n_c = n \exp(-\Delta G_{max}/kT)$, n 为总粒子数。

当 $r \geq r_c$ 时, 体系便有自动析晶的趋势。

从 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可知, 当 ΔS 增大时, ΔG 向负的方向移动。在胶体及絮状沉淀生成时, 与生成晶体相比, 显然前二者的熵远远大于晶体的熵。 $\Delta S = S_s - S_l$ (即熵变为负的)。考虑此时 $\Delta H < 0$, 胶体及絮状沉淀的熵变 $|\Delta S|$ 小于生成晶体熵变的绝对值。因此生成胶体或絮状沉淀的 $|\Delta G|$ 大于生成晶体的 $|\Delta G|$, ΔG 为负, 亦即生成胶体或絮状沉淀的热力学推动力比生成晶体的为大。从这也就可以理解为何氢氧化镁易生成絮状沉淀而不易生成晶体。

以 $NaCl$ (易结晶) 和 $Mg(OH)_2$ (易生成絮状

沉淀) 为例。在二者晶体结构中都可将其阴离子 Cl^- 、 OH^- 视为紧密堆积而阳离子为添隙。从晶格点阵的稳定性考虑, 作用力较大、极化率小的阳离子应处于稳定的晶格位置。为降低表面能, 各离子周围作用能应尽量趋于对称, 因而阳离子在内部质点作用下向晶体内部靠拢, 易极化的阴离子受诱导偶极子排斥而被推向外侧。 Mg^{2+} 与 Na^+ 相比而言, 电荷高而半径小, 主极化能力大, 其表面的畸变重排更严重, 熵更高 (当然小于溶液中的)、表面能也要大, 其析晶成核推动力因此比 $NaCl$ 小很多, 成核位垒反而要比 $NaCl$ 高。因此, $NaCl$ 易析晶而 $Mg(OH)_2$ 则易生成絮状沉淀。

2 结晶动力学

2.1 非均匀成核

非均匀成核的临界成核位垒 ΔG_{max}^* 在很大程度上取决于晶核与成核剂的接触角 θ 。

$$\Delta G_{max}^* = \Delta G_{max} \cdot f(\theta)$$
$$f(\theta) = (1/4)(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$$

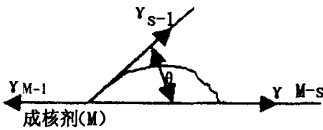


图 2 成核剂对成核位垒的影响
Fig. 2 Influence of nucleation substance on nucleation energy barrier (ΔG_{max}^*)

表 1 接触角对临界成核位垒的影响
Table 1 Influence of wetting angle on nucleation energy barrier (ΔG_{max}^*)

	θ	$\cos\theta$	$f(\theta)$	ΔG_{max}^*
润湿	$0 \sim 90^\circ$	$1 \sim 0$	$0 \sim 1/2$	$(0 \sim 1/2) \Delta G_{max}$
不润湿	$90^\circ \sim 180^\circ$	$0 \sim -1$	$1/2 \sim 1$	$(1/2 \sim 1) \Delta G_{max}$

由表 1 可见, $f(\theta) \leq 1$, 故非均匀成核位垒比均匀成核低, 析晶过程容易进行而润湿的非均匀成核又比不润湿的位垒更低, 更易形成晶核。因此生产中常采用加入可润湿的品种以诱

导析晶, 以便于生成晶形完整, 过滤性能良好的氢氧化镁沉淀。

2.2 水化离子半径的影响

Mg^{2+} 由于电荷高而半径小(与 Na^{+} 相比), 其电场强, 因此其水化离子半径必然比 Na^{+} 的水化离子半径大, 这也是造成其易生成富含水的絮状沉淀(类胶体)的一个重要原因。具有足够动能的水合 Mg^{2+} 与水合 OH^{-} 发生碰撞才能生成氢氧化镁沉淀。如果动能小, 由于半径大, 成核所必须的静电吸引力小, 晶格能放不出来, 两种水合离子仅形成含大量水的絮状沉淀。从动力学角度而言, 就是有一个能垒需要克服。从热力学角度来说, 离子的水化是放热的, 反之, 减小水化离子半径则是吸热的。升高温度可提高水合离子的动能, 有利于克服成核位垒, 因此, 升温并保温是制得良好晶形氢氧化镁的关键。

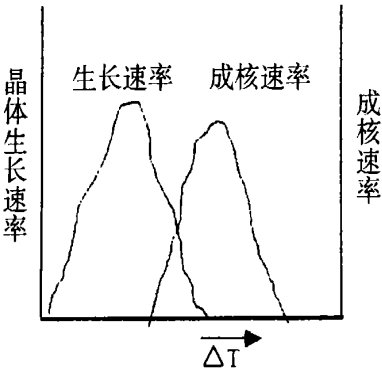


图 3 晶体生长速率、成核速率曲线

Fig. 3 Curves of crystallization and nucleation rates

2.3 析晶过程

图 3 中, ΔT 为过冷度, 图中两条曲线分别为晶体生长速率、成核速率随过饱和度的变化

曲线。由于成核位垒的存在, 成核速率曲线在生长速率曲线的右方。当两曲线峰靠得很近时, 析晶容易。而峰离得远, 重叠区面积小时, 往往是成核不易, 析晶困难。

$Mg(OH)_2$ 与 $NaCl$ 相比, 由于前者成核位垒高(表面能大), 成核速率曲线峰右移, 析晶趋势下降。

3 $Mg(OH)_2$ 析晶控制

3.1 加入晶种降低成核位垒

这是大规模生产晶形完好, 过滤性能良好的 $Mg(OH)_2$ 最有效的措施。

3.2 加热, 降低 Mg^{2+} 的水化离子半径, 降低生成絮状沉淀的趋势

在高压釜中, 水合 Mg^{2+} 半径下降, 同时温度的提高, 有利于生成粒径小、晶形完整、表面活性性小、活性低的氢氧化镁沉淀。

3.3 控制镁离子浓度

控制镁离子浓度将有利于生成晶形良好的氢氧化镁晶体。

参考文献:

[1] 孙庆国, 等. 高分散氢氧化镁的制备[J]. 盐湖研究, 1999, (2): 35—41.
[2] 王路明. 人工合成氧化镁的精制与提纯[J]. 海湖盐与化工, 2000, (4): 32—34.
[3] 王路明. 石灰卤水法制备超细氧化镁的研究[J]. 海湖盐与化工, 2001, (1): 21—24.
[4] 金永成, 等. 溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响[J]. 海湖盐与化工, 2002, (1): 1—4.
[5] 卫静莉, 等. 加快氢氧化镁沉降速度的工艺条件研究[J]. 海湖盐与化工, 2002, (2): 17—19.
[6] 向兰, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述[J]. 海湖盐与化工, 2001, (5): 1—4.

(下转第 46 页)

由解题过程及结果可知, 如果增加 x 和 y 方向的划分, 即减小间隔, 则可增大解的精度。

2 结 论

通过以上实例可以看出, 利用 MATLAB 语言来实现化工传递过程的复杂计算有很强的优越性, MATLAB 语言具有出色的数值计算能力、数值分析和可视化功能以及编程简单的特点, 它包括各类不同领域的工具箱, 很大程度上减少了用户编程的复杂度。MATLAB 语言已逐渐

成为研究和解决工程计算问题的一种标准软件, 也必将成为化工领域内专业人员研究计算的有利工具。

最后衷心感谢朱慎林教授在完成本文时给予的帮助和指导。

参考文献:

[1] 程卫国, 等. MATLAB 5. 3 应用指南[M] . 北京: 人民邮电出版社, 1999.
[2] 江体乾. 近代传递过程原理[M] . 北京: 化学工业出版社, 2002.

Application of MATLAB in Chemical Engineering Calcalation

WANG Shu-qin, ZHANG Hai-man

(*Chemical Engineering College of Qinghai University, xining 810016 China*)

Abstract: MATLAB is widely-applied software, which can be used to efficiently solve problems in science and engineering, such as numerical calculating and analyzing. It also feature good numerical stability and convenience. With two typical examples of MATLAB-assisting calcalation of chemical transterence processes, the author discussed the application of MATLAB in chemical engineering calaculation.

Keywords: MATLAB; Chemical transterence processes; Numerical calaculation

(上接第 42 页)

Study on Preparing Dynamics and Thermodynamics of Magnesium Hydroxide Precipitation

XU Rong-hui, LI Hai-min

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: Preparing dynamics and thermodynamics of magnesium hydroxide precipitation are discussed and crystallization controlling measures are put forward.

Key words: Magnesium hydroxide; Precipitation; Dynamics; Thermodynamics