

软钾镁矾溶解动力学Ⅱ： MgCl_2 对其溶解转化影响的研究

宋粤华 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 研究了不同浓度 MgCl_2 (1.998、3.867、5.735%) 溶液, 在不同温度 (25、55℃) 下, 对软钾镁矾在 K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系中溶解转化过程的影响, 采用龙格-库塔微分数值法拟合其溶解过程和结晶过程动力学方程。结果表明在一定浓度 MgCl_2 溶液中软钾镁矾是不相称溶解, K_2SO_4 先于 MgSO_4 溶解进入溶液中, MgCl_2 溶液浓度越大, 温度越高, 溶解速度越快, K_2SO_4 结晶速度也越快。溶解受扩散和表面反应控制, K_2SO_4 结晶受扩散控制。

关键词 软钾镁矾 硫酸钾 氯化镁 转化 动力学

1 前言

青藏高原的诸多盐湖中存在大量的钾、钠、镁复盐, 随着社会经济的发展, 人们需要从复盐中制取各种有用的盐。如 KCl 和 K_2SO_4 这两种钾肥可以由盐湖中所含的钾镁复盐光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和软钾镁矾 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 在水中溶解制备, 因此, 有必要对复盐的溶解过程进行系统的研究。

洪显兰等^[1]通过对钾光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的溶解过程的研究, 建立其溶解速度方程, 可较为合理地得出其溶解转化机理。

在“软钾镁矾溶解动力学 I”中^[2], 我们已对 K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系中软钾镁矾的溶解转化机理及其动力学进行了研究, 其中分别研究了不同晶体粒度、不同温度 (15、25、40、50、60、75℃)、不同搅拌速度及含不同浓度 MgSO_4 和 K_2SO_4 的分解液对软钾镁矾溶解转化过程的影响, 采用龙格-库塔微分数值法拟合, 求解其溶解过程和结晶过程动力学方程。结果表明软钾镁矾是不相称溶解, MgSO_4 先于 K_2SO_4 溶解进入溶液中, 粒度越小、温度越高, 溶解速度越快; 温度越高, 结晶速度也越快。溶解受扩散和表面反应控制, K_2SO_4 结晶分别受两种不同形式的扩散控制。但在实际生产工艺过程中, 得到的软钾镁矾并非很纯, 含有氯化物等杂质。在有 MgCl_2 存在下, 水溶液为 K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系。我们控制软钾镁矾溶解转化过程在 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2SO_4 共饱结晶范围, 进行在不同浓度 MgCl_2 溶液中、不同温度下软钾镁矾的溶解和转化结晶机制研究, 以建立溶解和结晶动力学方程, 为利用该复盐加工制取硫酸钾提供必要的更接近实际的基础数据。

2 实验部分

2.1 实验方法

为了控制软钾镁矾的溶解转化过程在 K_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的共饱结晶范围内进行, 配制浓度为 1.998%、3.867% 和 5.735% 的 MgCl_2 溶液。据 K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- -$

H₂O 四元体系相图^[3],在恒温(25、55℃)下将定量 Pic. 试样和不同浓度 MgCl₂ 分解液置于带有液封搅拌器的多口反应瓶中进行溶解转化,搅拌速度300r/min,搅拌桨直径为 20mm,并记时和取样,液相用化学分析方法确定其组成,至溶解转化达平衡时停止反应,固液分离后固相经1:1乙醇丙酮溶液洗涤,采用物理分析方法鉴定其固相产物.

2.2 分析测试方法

红外光谱用 PE-683 红外光谱仪,KBr 压片;X-ray 粉末衍射用日本理学MAX-3B,Cu 靶,Ni 滤波;显微照相;XS-D₂倒置生物显微镜(100X-640X).

3 实验结果

3.1 合成纯软钾镁矾与工业软钾镁矾溶解转化过程的比较

用合成纯软钾镁矾和含有其它杂质离子的工业软钾镁矾(化学分析见表1),进行 75℃ 溶解转化实验.结果(表2)表明,含有 NaCl 和 MgCl₂ · xH₂O 的工业软钾镁矾的溶解转化过程与纯软钾镁矾是有差异的,这说明杂质离子的存在对软钾镁矾的溶解转化有一定的影响,工业样 K₂SO₄ 析出速度快于纯样是由于杂质有盐效应所致. MgCl₂ 存在时溶液属四元体系,有必要对软钾镁矾在 K⁺,Mg²⁺/SO₄²⁻,Cl⁻-H₂O 四元体系中的溶解转化过程进行研究,并探明该体系中软钾镁矾的溶解及转化结晶机理.

3.2 MgCl₂ 溶液浓度对软钾镁矾溶解转化的影响

在温度为 25℃ 和 55℃ 时分别将 80g 和 120g 软钾镁矾加入 150ml 上述三种浓度的 MgCl₂ 溶液中进行溶解转化反应,并由所得结果作出各温度和各浓度下 Mg²⁺ 及 K⁺ 的 C-t 曲线(图1,2).图中 C-t 曲线表明:在相同温度下,不同浓度 MgCl₂ 溶液中软钾镁矾的溶解转化过程中 Mg²⁺ 的 C-t 曲线形状相似,在整个过程中都是升高过程,即 MgSO₄ 只有溶解过程,并且由于同离子效应,MgCl₂ 溶液浓度愈大,MgSO₄ 溶解速度越慢,溶解达平衡时与初始时 Mg²⁺ 的浓度差愈小,在 55℃ 时盐效应表现得更为明显.而在相同温度下,不同浓度 MgCl₂ 溶液中软钾镁矾的溶解转化过程中 K⁺ 的 C-t 曲线形状差异较大.虽然 K⁺ 浓度首先升高,到一定浓度后再降低,但浓度越大,K₂SO₄ 的溶解速度越慢,K⁺ 所达到的过饱和度越小,结晶速度越慢,结晶也越不明显.

与软钾镁矾在纯水中的溶解转化过程(详见文献[2])相比,在一定浓度的 MgCl₂ 溶液中软钾镁矾溶解转化机理与之有一个共同点:在整个软钾镁矾的溶解转化过程中,MgSO₄ 只有溶解过程;而 K₂SO₄ 分两个阶段进行.第一阶段是以溶解为主导的过程;第二阶段是以结晶为主导的过程,并且同样是从溶液中经过过饱和后才结晶出来.但在一定浓度 MgCl₂ 溶液中软钾镁矾的溶解转化过程与在水中相比也有明显的不同,尽管在二者中 K₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O 的溶解同样是不同步溶解,但在一定浓度的 MgCl₂ 溶液中由于同离子效应,在起始溶解阶段并不是首先出现 $\Delta[Mg^{2+}] > \Delta[K^+]$,而是首先出现 $\Delta[K^+] > \Delta[Mg^{2+}]$;随着溶解的继续进行,K₂SO₄ 浓度接近饱和,出现 $\Delta[K^+] < \Delta[Mg^{2+}]$,直至 K₂SO₄ 达到过饱和从溶液中结晶出来.随着 K₂SO₄ 的结晶析出,溶液中 K₂SO₄ 的过饱和度减小,溶解又加快,交替出现了 K₂SO₄ 的溶解大于结晶的过程和 K₂SO₄ 的结晶大于溶解的过程,这种现象随 MgCl₂ 溶液浓度增大而愈加明显.这与工业软钾镁矾的溶解转化过程相类似.

表 1 工业软钾镁矾化学分析(重量%)

组分	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$MgCl_2$	$NaCl$	不溶物
含量	96.93	0.991	1.630	0.412

表 2 纯软钾镁矾与工业软钾镁矾溶解转化结果对比

样品 (mm)	时间 (min)	离子含量(重量%)			化合物含量(重量%)		摩尔比
		Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}	K_2SO_4	$MgSO_4$	
合 成 纯 软 钾 镁 矾	2	1.585	4.428	11.44	9.87	7.85	1.15 : 1
	15	2.554	7.466	19.38	16.64	12.65	1.10 : 1
	30	2.685	9.090	20.57	20.26	13.30	0.95 : 1
	40	2.745	7.896	20.50	17.60	13.59	1.12 : 1
	70	2.825	7.709	20.44	17.18	13.99	1.18 : 1
	120	2.893	7.582	20.77	16.90	14.33	1.23 : 1
	180	2.910	7.413	20.87	16.52	14.42	1.26 : 1
	300	2.915	7.192	20.52	16.03	14.44	1.30 : 1
工 业 软 钾 镁 矾	1440	2.919	7.052	20.10	15.72	14.46	1.33 : 1
	2	1.524	5.162	11.28	11.50	7.55	0.95 : 1
	15	2.411	6.872	17.35	15.31	11.94	1.13 : 1
	30	2.676	7.306	18.64	16.28	13.26	1.18 : 1
	40	2.727	7.131	18.90	15.89	13.51	1.23 : 1
	70	2.774	7.306	19.06	16.28	13.73	1.22 : 1
	100	2.839	7.320	19.56	16.31	14.06	1.25 : 1
	130	2.898	7.278	19.59	16.22	14.34	1.28 : 1
	180	2.942	7.292	19.70	16.25	14.57	1.30 : 1
	300	3.041	7.155	19.83	15.94	15.06	1.37 : 1
	1440	3.213	6.817	20.96	15.19	15.92	1.51 : 1

3.3. 温度对软钾镁矾溶解转化的影响

从相图分析(图 3), $m_1(m'_1)$, $m_2(m'_2)$ 和 $m_3(m'_3)$ 为 25℃ 下 $MgCl_2$ 溶液浓度分别为 1.998、3.867 和 5.735% 时的起始复体点, 对应的实验测得的平衡液相点分别为 l_1 、 l_2 和 l_3 . 而 $M_1(M'_1)$, $M_2(M'_2)$ 和 $M_3(M'_3)$ 为 55℃ 下 $MgCl_2$ 溶液浓度分别为 1.998、3.867 和 5.735% 时的起始复体点, 对应的平衡液相点分别为 L_1 、 L_2 和 L_3 . 平衡液相点皆落在 K_2SO_4 与 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 的共饱线上. 由直线法则得到相应的析出固相点 s_1 、 s_2 和 s_3 (25℃) 及 S_1 、 S_2 和 S_3 (55℃), 从固相点所处的位置看, 与实验测得的 K^+ 变化量即 K_2SO_4 的结晶量也是相符的.

在 $MgCl_2$ 溶液浓度相同条件下, 温度不同其溶解转化机理相似, 都是 $MgSO_4$ 只有溶解过程, 而 K_2SO_4 先溶解达到一定的过饱和度后再结晶析出. 但随着温度的升高, 软钾镁矾的溶解速度加快, 并且 K^+ 的浓度从升高到出现降低所需时间缩短. 温度越高, K_2SO_4 所达到的过饱和度和度越大, 结晶越明显, 结晶速度也越快.

平衡固相 X-ray 衍射(图 4)和显微照相鉴定是软钾镁矾和 K_2SO_4 混合物.

4 数据处理

4.1 拟合非线性方程并绘图

将实验测得数据用 Basic 编写程序,进行非线性方程 $Y=A_0+A_1X+A_2X^2+A_3X^3$ (X 为时间 t , Y 为相应离子浓度)拟合,求得各温度下的方程式及一定时间 t 相对应的 $[Mg^{2+}]$ 和 $[K^+]$. 以时间 t 为 X 轴,以 $[Mg^{2+}]$ 或 $[K^+]$ 为 Y 轴,用 HG 程序作图得 Mg^{2+} 和 K^+ 的 $C-t$ 曲线.

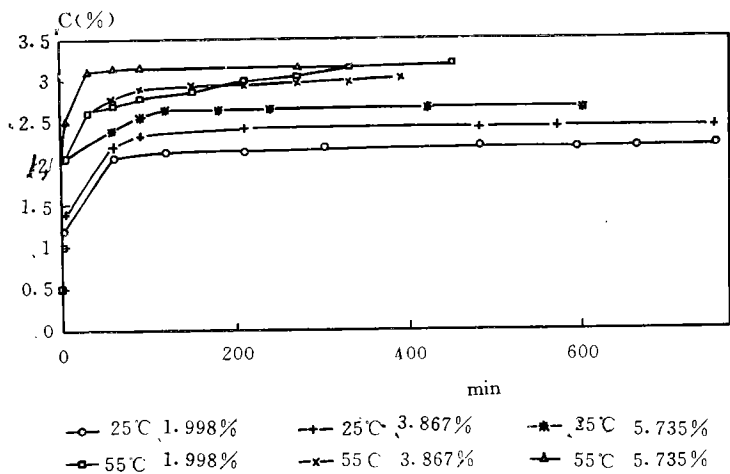


图 1 溶解转化过程中 Mg^{2+} 的 $C-t$ 曲线

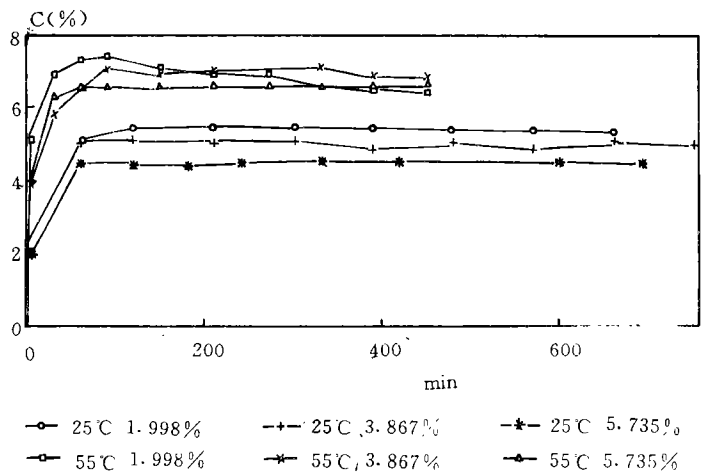


图 2 溶解转化过程中 K^+ 的 $C-t$ 曲线

4.2 动力学方程求解

设软钾镁矾的溶解速度受表面反应或扩散控制,并且符合 Stumm 方程 $dC/dt = K(C_s - C)^n$. 由于 Mg^{2+} 的浓度变化反映了软钾镁矾溶解的全过程,故以 Mg^{2+} 的浓度拟合软钾镁矾溶解动力学方程较合适. 在 K_2SO_4 结晶阶段软钾镁矾的溶解仍在继续,用 K^+ 的浓度变化来建立 K_2SO_4 的结晶动力学方程.

动力学方程采用下山单纯形优化参数法,龙格-库塔微分方程组数值法求微分方程,用

Fortran-77语言编写程序,对实验数据进行参数拟合,并在dual-68000上运行,目标函数 f (小于或等于 10^{-7}) 是离子浓度的实验值与计算值之差的平方和,相对误差用 $d\%$ 表示.

软钾镁矾溶解动力学方程如下:

1.998% $MgCl_2$ 溶液中 25℃

$$dC/dt=0.4651(0.957-C)^{2.11}$$

55℃

$$dC/dt=0.08298(1.36-C)^{2.60}$$

3.867% $MgCl_2$ 溶液中 25℃

$$dC/dt=0.01098(0.999-C)^{1.69}$$

55℃

$$dC/dt=0.2588(1.33-C)^{2.79}$$

5.735% $MgCl_2$ 溶液中 25℃

$$dC/dt=0.2328(1.09-C)^{1.47}$$

55℃

$$dC/dt=4.924(1.32-C)^{2.99}$$

发现不同浓度 $MgCl_2$ 溶液中,软钾镁矾溶解动力学方程的反应级数基本上是随温度升高而增大,总的反应历程符合 Stumm 方程,受扩散和表面反应所控制.其计算值与实验值相吻合.

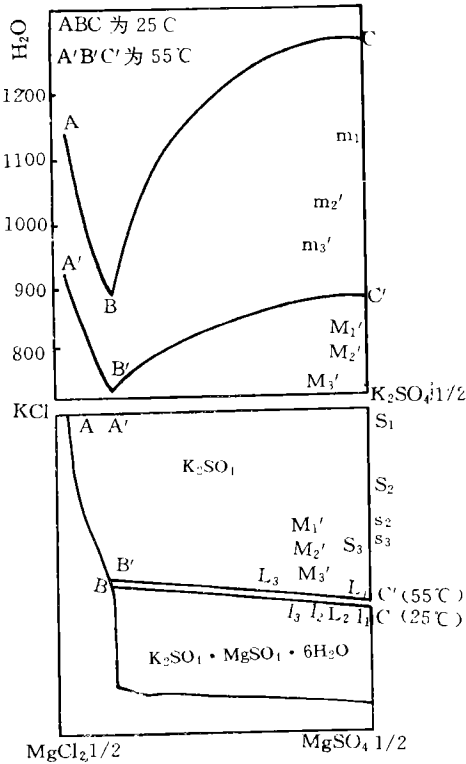


图 3 软钾镁矾溶解转化的相图

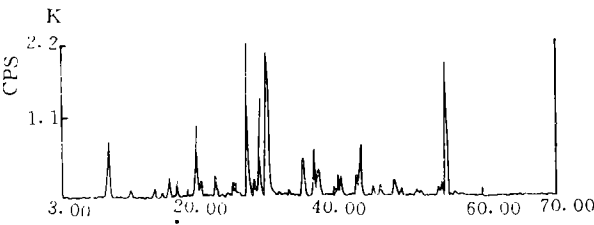


图 4 平衡固相 X-ray 衍射图

由溶解动力学方程看,软钾镁矾在 $MgCl_2$ 存在下溶解反应级数 n 由 $1\rightarrow3$,其反应过程是复杂的.

K_2SO_4 结晶段动力学方程如下:

1.998% $MgCl_2$ 溶液中 25℃ $-dC/dt=0.6358(1.39-C)^{2/3}(C-1.446)$

55℃ $-dC/dt=0.000591(1.89-C)(C+16.44)$

3.867% $MgCl_2$ 溶液中 55℃ $-dC/dt=0.0199(1.83-C)(C-1.566)$

由以上结晶动力学方程可看出, K_2SO_4 的结晶主要是受扩散控制的.其计算值也与实验值相吻合.

5 结果和讨论

5.1 纯软钾镁矾和含有一定 $MgCl_2$ 等杂质的工业软钾镁矾在水中的溶解转化过程是有差异

的,含有杂质软钾镁矾的溶解转化过程中 K_2SO_4 结晶析出时间延长.

5.2 采用合成软钾镁矾晶体进行了其在 1.998%、3.867%和 5.735%的 $MgCl_2$ 溶液中的溶解转化实验研究.由动力学测定数据表明,软钾镁矾在一定浓度的 $MgCl_2$ 溶液中,其溶解转化机理仍是不同步溶解,溶解初始阶段 $\Delta[K^+]>\Delta[Mg^{2+}]$,由于同离子效应, K_2SO_4 先于 $MgSO_4$ 进入溶液,而后是 $\Delta[K^+]<\Delta[Mg^{2+}]$,至 K^+ 的 $C-t$ 溶解曲线达到过饱和后, K_2SO_4 才开始结晶,并且随着 K_2SO_4 的结晶析出,交替出现了 K_2SO_4 的溶解为主导和结晶为主导的过程.利用龙格-库塔法方程和单纯形法,拟合了软钾镁矾在不同浓度 $MgCl_2$ 溶液中、不同温度下溶解转化的动力学方程.软钾镁矾的溶解反应历程符合 Stumm 方程.证实了软钾镁矾的溶解是受控于扩散和表面反应,该方程受温度影响甚大. K_2SO_4 的结晶反应历程符合方程 $-dC/dt=K(C_0-C)^{2/3}(C-C_\infty)$ 和 $-dC/dt=K(C_0-C)(C-C_\infty)$.说明 K_2SO_4 的结晶是受扩散影响的.

5.3 软钾镁矾在一定浓度的 $MgCl_2$ 溶液中的溶解转化历程与工业软钾镁矾有相似之处. $MgCl_2$ 溶液浓度越大,软钾镁矾溶解转化过程中 $MgSO_4$ 溶解速度越慢,溶解量越小,并且 K^+ 所达到的过饱和度也越小, K_2SO_4 结晶速度越慢,结晶也越不明显.在 $MgCl_2$ 溶液浓度相同条件下,温度不同,软钾镁矾溶解转化机理相似.但随着温度升高,溶解速度加快, K_2SO_4 达到过饱和和所需时间缩短,且达到的过饱和度增大,结晶越快,结晶也越明显.

参 考 文 献

- [1] 洪显兰,夏树屏,高世扬.应用化学.1994,11:26-31.
- [2] 宋粤华,曾忠民,夏树屏.软钾镁矾溶解动力学 I:对 $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ 三元体系的研究.中国科学院盐湖研究所工作报告(待发表).
- [3] 陶坤译.《苏联化学手册(Ⅱ)》.科学出版社,1963,132-134.
- [4] Stumm.《水化学》.232-233.

Study on the Dissolution Kinetics of Schoenite. Part II the effects of $MgCl_2$ on the dissolution-transformation of schoenite

Song Yuehua Xia Shuping

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

In this paper, the effects of the concentrations of $MgCl_2$ (1.998, 3.876, 5.735%) solutions and temperature (25, 55℃) on the dissolution-transformation processes of schoenite in K^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} , $Cl^- - H_2O$ quadro-components system have been studied. The parameters of kinetic equations of the dissolution processes of $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ and the crystallization processes parameters of K_2SO_4 have been calculated. The dissolution-transformation mechanism of picromerite has also been suggested.

Keywords Picromerite, Potassium sulfate, Magnesium chloride, Transformation kinetic