

⑫

509-512

2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O 溶解及相转化的动力学机制研究[†]

TS 352

0611.66

刘志宏¹⁾ 胡满成¹⁾ 梁宏斌¹⁾ 夏树屏²⁾ 高世扬²⁾

(1)陕西师范大学化学系,710062,西安;2)中国科学院盐湖研究所二部,710043,西安;第一作者34岁,讲师)

摘要 研究了温度、搅拌速度对 2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O 在水中溶解及相转化动力学的影响。给出了溶解和转化结晶动力学方程;根据 Arrhenius 公式,估算了溶解和结晶反应的活化能。依据反应级数、活化能及搅拌效应,确定了该复盐的溶解和转化结晶反应动力学机制。

关键词 氟柱硼镁石;溶解及相转化;动力学机制

分类号 O643

复盐, 盐湖

前文^[1]报道了氟柱硼镁石(2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O)在 30℃ 水中的溶解和相转化过程,提出了溶解和相转化机理,得到了反应级数为 1 的动力学方程,但不能对动力学机制作出判断。本文研究温度(20℃ ~ 40℃)和搅拌速度对该复盐溶解及相转化动力学的影响,旨在对溶解或转化结晶动力学受控于扩散还是表面反应予以确定,进而为盐湖资源利用中的水溶开采过程的设计提供一定的物化依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

MgCl₂ · 6H₂O, H₂BO₃, MgO(用 Mg(OH)₂ · 4MgCO₃ · 6H₂O 试剂在 600℃ 灼烧 3 h 制得,其活性较高),其余试剂均为 A. R.。

玻璃恒温水浴,带水封搅拌器的五颈反应瓶,pHS-2 型酸度计,DDS-11 型电导仪,PE-683 红外光谱仪,MAX-3B 型 X-ray 粉晶衍射仪,转速计等。

1.2 2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O 的合成

采用文献^[2]方法,并作如下改进:加入晶种,并在结晶器支管上连接浓 H₂SO₄ 干燥吸收瓶,以加快结晶;再次合成时将前次母液用作溶剂,以节省药品。经分析产品符合组成。

1.3 实验方法

温度由自制的玻璃恒温水浴控制(精度为 ±0.1℃)。搅拌速度大小通过调节搅拌器所接稳压器电压来控制,并经转速计测量确定。有关其他实验步骤及液固样分析方法同前报^[1]。

2 结果与讨论

2.1 温度对溶解转化的影响

按表 1 实验数据所绘 20℃ 下的 C-t 动力学曲线形状与文献[1]中 30℃ 下的完全相同,根据这一变化规律,把溶解及相转化过程分为 5 个阶段:溶解段、溶解平衡段、转化结晶溶解段、结晶段和结晶平衡段(如表中所示)。40℃ 下的溶解转化过程(图 1)实质上与此一致,只不过因温度升高使该复盐溶解速度与溶解度同时增大,造成溶解中 [Cl⁻] 在平衡后未再次出现增大的这一现象,从侧面反映溶解不同步进

† 收稿日期:1997-06-13

行。先溶脱掉 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 得到中间产物 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 20°C , 30°C 下溶液中离子浓度呈现 $[\text{Mg}^{2+}] > [\text{Cl}^-]$, 而 40°C 时却出现 $[\text{Mg}^{2+}] < [\text{Cl}^-]$, 溶液 pH 在某一给定温度下的溶解过程中逐渐减小, 表明溶解过程同时发生 Mg^{2+} 的水解。经物相鉴定(IR 谱和 X-ray 粉晶衍射图同参考文献[1])表明 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下溶解相转化的最终产物为 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

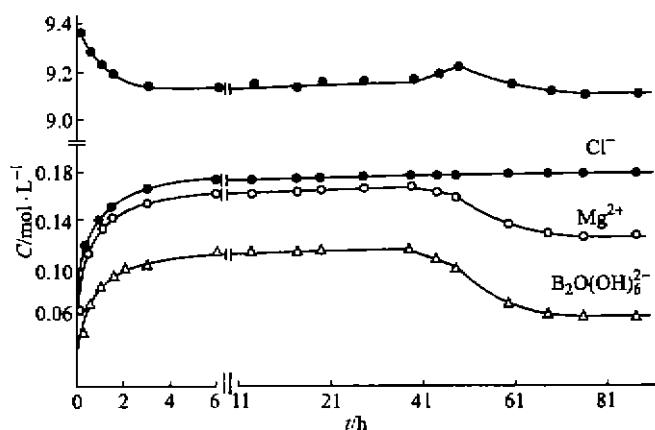


图 1 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 在 40°C 水中溶解及相转化过程中的 $C-t$ 动力学曲线和 $\text{pH}-t$ 曲线

Fig. 1 $C-t$ Curve and $\text{pH}-t$ Curve of Chloropinnoite during Dissolution and Transformation at 40°C

2.2 搅拌速度对溶解和转化结晶动力学的影响

在温度均为 20°C , 溶质为 14.0g , 溶剂二次蒸馏水为 300.0mL 的相同条件下, 分别在搅拌速度为 $320, 500, 860\text{r/min}$ 时进行了实验。表 1 给出了 500r/min 时溶解转化过程中各量随时间的变化。

表 1 搅速 500r/min 下, 氯柱硼镁石在 20°C 水中溶解及相转化动力学实验数据

Tab. 1 Experimental Kinetic Results during Dissolution and Transformation of Chloropinnoite at 20°C in 500r/min

编号	时间/h	pH 值	电导率/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	化学组成/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			固 相
				Cl^-	Mg^{2+}	$\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$	
1	0.5	9.95	$1.02\text{E}-2$	0.108 2	0.136 5	0.090 7	
2	1.5	9.89	$1.07\text{E}-2$	0.123 0	0.146 1	0.092 0	$2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
3	3	9.84	$1.10\text{E}-2$	0.139 1	0.155 9	0.094 0	
4	4.5	9.82	$1.14\text{E}-2$	0.145 0	0.161 0	0.099 0	+
5	10	9.78	$1.16\text{E}-2$	0.155 8	0.163 7	0.102 0	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	25	9.78	$1.17\text{E}-2$	0.156 2	0.164 0	0.101 6	+
7	39	9.77	$1.16\text{E}-2$	0.156 0	0.163 8	0.101 7	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
8	54.5	9.78	$1.17\text{E}-2$	0.155 6	0.164 2	0.101 9	
9	60	9.83	$1.17\text{E}-2$	0.164 0	0.163 0	0.094 0	$2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} +$
10	63	9.88	$1.17\text{E}-2$	0.166 3	0.162 1	0.091 1	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
11	71	9.85	$1.16\text{E}-2$	0.166 3	0.151 6	0.082 5	
12	74	9.81	$1.15\text{E}-2$	0.166 1	0.136 2	0.062 4	
13	85	9.77	$1.14\text{E}-2$	0.166 4	0.125 4	0.060 2	$2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
14	99	9.75	$1.12\text{E}-2$	0.166 1	0.117 4	0.044 7	+
15	111	9.73	$1.11\text{E}-2$	0.166 3	0.114 6	0.042 8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
16	130	9.73	$1.11\text{E}-2$	0.166 2	0.114 6	0.042 4	

为了便于比较, 把 3 次试验若干实验数据列于表 2 中。从表看出: 搅速为 $320 \sim 500\text{r/min}$ 时, 搅速对溶解速率影响为正效应, 这是扩散控制反应的特点之一; 当搅速为 $500 \sim 860\text{r/min}$ 时, 溶解速率则与搅速无关。在试验搅速范围内, 转化产物结晶速率不受搅速影响, 这是表面反应控制过程的特点之一。

表 2 搅拌速度对溶解和结晶动力学的影响

Tab. 2 The Influence of Stirring Rate on Kinetics of Dissolution and Crystallization

搅拌速度/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	320	500	860	
0.5 h 时	pH	10.08	9.95	9.96
	$[\text{Cl}^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.054 3	0.108 2	0.108 9
	$[\text{Mg}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.066 4	0.136 5	0.137 3
3 h 时	pH	9.92	9.84	9.85
	$[\text{Cl}^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.099 1	0.139 1	0.139 7
	$[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.078 5	0.094 0	0.094 5
溶解平衡时	pH	9.79	9.78	9.79
	$[\text{Cl}^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.155 5	0.155 8	0.156 0
	$[\text{Mg}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.163 9	0.163 7	0.164 1
达到溶解平衡的时间/h	38	10	10	
开始结晶到结晶平衡的时间/h	48	48	48	

2.3 反应动力学方程的拟合

2.3.1 溶解和结晶的微观过程 晶体在水中溶解分 3 步完成^[1]: ①构晶离子在晶格上发生反应, 脱离晶格束缚并发生部分水化; ②离子从晶格表面迁移到晶体与溶液的界面上, 形成水合离子; ③从界面扩散到溶液中去。结晶过程主要包括构晶离子由液相本体向晶格表面的扩散过程和构晶离子在固液界面上的表面化学反应过程。除晶核形成外, 通常溶解和结晶是对称的逆向过程。溶解速率和结晶速率由最慢的步骤决定。

2.3.2 数学模型和计算方法 溶解和转化结晶动力学方程的数学模型以及用计算机拟合动力学方程参数 k, n 的方法参见文献[1]。

2.3.3 计算结果 采用 Mg^{2+} 浓度变化拟合得到的溶解动力学方程是:

$$20^\circ\text{C} \quad \frac{dc}{dt} = 0.4657(0.1639 - c)^{1.14} \quad (320 \text{ r/min})$$

$$\frac{dc}{dt} = 0.4966(0.1637 - c)^{1.01} \quad (500 \text{ r/min})$$

$$\frac{dc}{dt} = 0.5036(0.1641 - c)^{1.03} \quad (860 \text{ r/min})$$

$$30^\circ\text{C}^{[1]} \quad \frac{dc}{dt} = 0.5831(0.1660 - c)^{0.96} \quad (500 \text{ r/min})$$

$$40^\circ\text{C} \quad \frac{dc}{dt} = 0.6770(0.1607 - c)^{1.00} \quad (500 \text{ r/min})$$

$2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学方程是:

$$20^\circ\text{C} \quad -\frac{dc}{dt} = 0.0889(c - 0.1146)^{1.04} \quad (500 \text{ r/min})$$

$$30^\circ\text{C} \quad -\frac{dc}{dt} = 0.5280(c - 0.1181)^{1.07} \quad (500 \text{ r/min})$$

$$40^\circ\text{C} \quad -\frac{dc}{dt} = 0.3724(c - 0.1166)^{1.23} \quad (500 \text{ r/min})$$

2.4 表观活化能的估算

500 r/min 下, $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 间溶解反应级数均为 1, 速率常数依次为 0.4966, 0.5831, 0.6770, 运用 Arrhenius 公式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(见图 2)得一条直线, 通过一元线性回归估算的溶解段活化能是 $11.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。500 r/min 下, 20°C 与 30°C 时, 结晶反应级数均为 1, 速度常数分别为 0.0889, 0.5280, 由公式: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$ 估算的结晶段活化能是 $131.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.5 动力学机制

拟合得到的反应级数 $n=1$ 时,反应速度不是受扩散控制就是受表面一级反应控制,可由实验加以区别:表面反应控制过程的活化能较高;扩散控制过程可由正的搅拌效应和低的活化能来确定^[3~4]。其他情况下受表面 n 级反应控制。

20℃~40℃间溶解反应小的活化能及正的搅拌效应确认该复盐溶解速率受扩散控制,但当搅速为 500~800 r/min 时,溶解速率不受搅速影响的实验结果说明:扩散控制过程在强烈扰动的水力条件下,也会转化为表面反应控制过程^[5]。 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 溶解动力学机制与其结晶反应受控于表面反应不同,表明该复盐的结晶和溶解动力学不是严格的对称逆向过程。这与其不同步溶解直接相关。

20℃和 30℃时,转化产物 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 结晶反应高的活化能及结晶速率不受搅速影响,确认其结晶速率受表面一级反应控制;40℃时多水硼镁石的结晶速率则受 1,2 级表面反应控制。

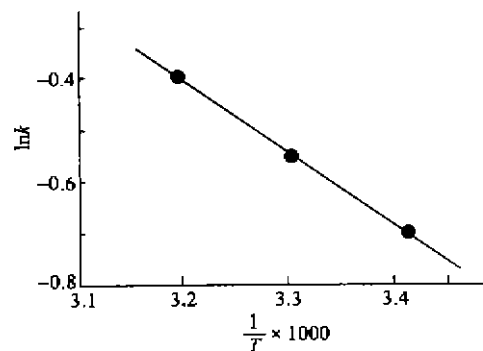


图 2 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图

Fig. 2 $\ln k \sim 1/T$ Curve

参 考 文 献

- 1 夏树屏,刘志宏,高世扬. 盐卤硼酸盐化学 XV. 氟柱硼镁石在 30℃水中的溶解和相转化过程. 无机化学学报, 1993, 9(3): 279~285
- 2 高世扬,陈学安,夏树屏. 盐卤硼酸盐化学 VII. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究. 化学学报, 1990, 48(11): 1049~1055
- 3 Jones A L. Tracer study of the kinetics of dissolution of silver Chloride. Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 2 355~2 361
- 4 Bovington C H. Jones A L. Tracer study of the kinetics of dissolution of barium sulphate. Trans. Faraday Soc., 1970, 66: 764~768
- 5 汤鸿霄. 环境水化学纲要. 环境科学丛刊, 1988, 9(2): 1~66

责任编辑 时亚丽

Study on the Kinetic Mechanisms of Dissolution and Transformation of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Liu Zhihong¹⁾ Hu Mancheng¹⁾

Liang Hongbin¹⁾ Xia Shuping²⁾ Gao shiyang²⁾

(1)Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, 710062, Xi'an; (2)The Second Part of Institute of Salt Lake, Academia Sinica, 710043, Xi'an)

Abstract The influences of temperature and stirring rate on the kinetics of dissolution and transformation of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in water have been studied, the experimental datas have been fitted, and then, the kinetic equations of dissolution and crystallization have been obtained. The activation energy of dissolution and crystallization has been calculated from Arrhenius formula. The kinetic mechanisms of dissolution and crystallization reactions have been confirmed according to order reaction, activation energy and effect of stirring.

Key words chloropinnoite; dissolution and transformation; kinetic mechanism