

氯化钠对钾光卤石溶解过程的影响

保积庆 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 研究了不同温度下,不同浓度的 NaCl 溶液对钾光卤石溶解转化的影响. 得出 NaCl 的浓度对溶解转化的影响不大,且温度对光卤石的溶解转化的影响不是简单线性关系的结论. 计算了该体系光卤石的溶解动力学方程和氯化钾结晶动力学方程.

关键词 氯化钠 光卤石 动力学

1 前言

青海察尔汗的氯化物型盐湖,属 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ / Cl^- 、 H_2O 体系,该盐湖中沉积大量 NaCl、钾石盐、光卤石和水氯镁石. 钾光卤石是氯化钾肥料的重要工业原料^[1]. 由于盐湖中沉积出来的钾石盐和钾光卤石中含有大量 NaCl 杂质,因而研究 NaCl 在不同条件下对光卤石复盐溶解过程的影响就显得尤为必要.

光卤石是一种较稳定的不相称复盐. 光卤石加入水中分解时进行着包括光卤石的溶解和 KCl 结晶两种复杂过程. 夏树屏,洪显兰 等人^[6-7]曾研究了不同温度下,不同搅拌速度和不同 MgCl_2 和 KCl 溶液对压块和天然细小光卤石的溶解过程的影响,获得其动力学方程. 本文研究了 NaCl 浓度和温度对光卤石溶解的影响,NaCl 的影响涉及到 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系.

2 实验

2.1 仪器和试剂

玻璃恒温槽(控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),红外灯,真空泵,油压机,常用化学分析器皿及仪器; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, KCl, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (无水), CH_3COOH , NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , CH_3COCH_3 , NaCl(基准),一次蒸馏水,各种指示剂.

2.2 分析方法

Mg^{2+} :以铬黑 T 为指示剂,在 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中用标准的 EDTA 滴定.

Cl^- :以二苯偶氮酰肼+溴酚蓝的混合指示剂指示终点,用 NaOH 和 HNO_3 (浓度均为 0.05mol/l)调节 pH3.0—3.5 之间时用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定.

K^+ :以 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液作为沉淀剂,用 1:100 的醋酸溶液控制酸度,用 No. 4 砂蕊坩埚抽滤、洗涤,在 120°C 下烘干,称重分析.

Na^+ :用减量法计算.

溶液的标定方法:用 360°C 烘干的 NaCl 标定 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液标定 MgCl_2 溶液,再用 MgCl_2 溶液标定 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液,同时用基准的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 试剂配制成溶液和稀盐酸溶液溶解光谱纯的镁条,所得的两种基准 Mg 标准溶液标定 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液,并进行

校对.

2.3 光卤石的制备

称取 MgCl_2 1322.6g, KCl 80g, H_2O 697.4g 放在大蒸发皿中,加热使固体完全溶解,室温下(15—20℃)自然冷却,析出光卤石晶体并用 1:1 的乙醇—丙酮混合溶液洗涤两次,在 50℃ 红外灯下烘干(4 小时),化学法测定组成(见表 1). 调节母液组成点(KCl 4%, MgCl_2 31%)配制 5000g 的溶液,同上法制备,制得光卤石的组成亦列于表 1 中.

表 1 制备光卤石的化学组成

No	$\text{Mg}^{2+}\%$	$\text{Cl}^-\%$	$\text{K}^+\%$	$\text{H}_2\text{O}\%$
1	8.728	37.95	14.58	38.73
2	8.750	38.06	13.81	39.38
理论组成	8.750	38.28	14.07	38.90

压块:称光卤石样 3.0~3.1g 放在模具中,在 200 kg/cm^2 的压力下油压机上压块成圆柱体,平均 $r=0.653\text{cm}$, $h=1.469\text{cm}$,计算密度为 1.569 g/cm^3 ,光卤石单晶 1.60 g/cm^3 .

2.4 实验方法

采用带有水封搅拌的三口瓶(置于恒温槽中),其中分别加入五种不同浓度 NaCl 溶液(0.1589、0.3972、0.7943、1.5886 和 3.9717 mol/l,分别以 A、B、C、D 和 E 表示),控制搅拌速度为 200 转/分,待 25℃ 恒温后,逐次加入压块光卤石 150~170g,间隔不同时间取 3ml 液样,进行 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 的测定,取相应固相进行物相鉴定和显微照相观察形貌.

用同法进行 50℃ 和 70℃ 时压块光卤石在 NaCl D 溶液中,进行溶解过程研究.

2.5 数据处理

将实验测得数据,用非线性方程 $Y=A_1+A_2x+A_3X^2+Ax^3$ 进行拟合,以 t 为 x 轴,以 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 作为 Y 轴,按拟合方程式求出一定时间间隔 t 的 x_1 、 x_2 、...、 x_n 各值相应的浓度值,绘出不同条件下的溶解动力学曲线和结晶动力学曲线. 从实验曲线定性地说明其溶解机理.

溶解时以 Mg^{2+} 作为溶解的定量依据, K^+ 的减少可以衡量 KCl 的结晶过程,受扩散过程控制时可按 stumm 动力学方程

$$dC/dt = K_1S(C - C_0)^n = K(C_0 - C)^n \tag{1}$$

若有表面反应则有修正的方程

$$dC/dt = K_1 + K_2(C - C_0)^n \tag{2}$$

相对误差用 $d\%$ 表示^[8,9]:

$$d\% = (C_{ci} - C_{ei})/C_{ei} \times 100\% \tag{3}$$

C_{ci} 为计算值, C_{ei} 为实验值.

3 结果与讨论

3.1 不同 NaCl 浓度下对光卤石溶解的影响

25℃ 不同 NaCl 浓度的五种溶液:A、B、C、D 和 E(分别为 0.1589、0.3972、0.7943、1.5886 和 3.9717 mol/l),当 NaCl 为 A 溶液时测得不同时间 K^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 浓度作 $C\sim t$ 图 1.

从图 1 看出,各离子浓度 12 分钟以后基本上达到平衡,表明光卤石复盐在 NaCl 中溶解

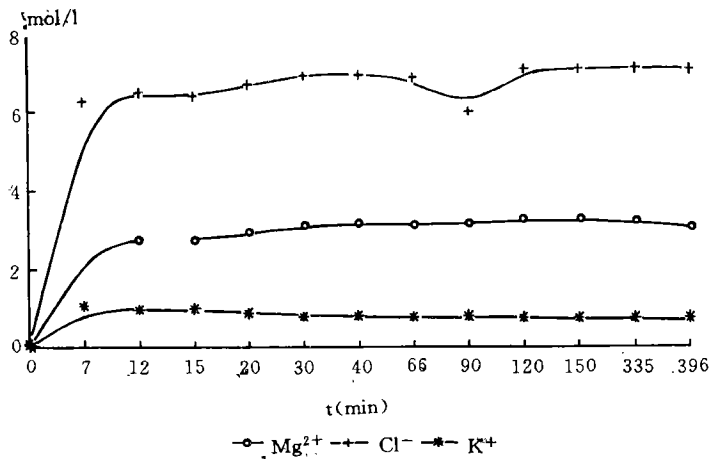


图1 NaCl A 溶液中光卤石溶解过程中 K^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 浓度的 $C-t$ 曲线 (25℃)

度仍很大,溶解速度也是很快的.

分别用不同 NaCl 溶液(A、B、C、D、E)中溶解光卤石时所得 Mg^{2+} 浓度对 t 进行非线性拟合得方程式中各系数 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 (表 2).

取相同时间间隔 t , 不同 Mg^{2+} 浓度为 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 , 绘图 2.

表 2 光卤石在 NaCl 溶液中溶解过程 Mg^{2+} 的拟和方程

No.	温度(℃)	NaCl 溶液	A_1	A_2	A_3	A_4
1	25	A	2.3652	3.7421	-5.5051	2.4892
2	25	B	1.9497	3.0328	-2.4382	6.4989
3	25	C	2.0173	6.5794	-1.9989	1.9258
4	25	D	2.0885	5.9795	-6.3729	2.1328
5	25	E	0.4074	1.9757	-1.9097	5.7845
6	50	D	3.1924	7.1022	-1.4138	8.5596
7	70	D	3.2858	6.2817	-1.1178	8.1258

由图 2 可以看出,在 NaCl 介质溶液 A~E 浓度逐渐增加时,对 $MgCl_2$ 的溶解有抑制作用. 而 K^+ 浓度对 t 的关系作图 3. 由上述图表可知,在 NaCl 浓度较大时氯同离子效应明显,溶解度由 $MgCl_2-NaCl-KCl-H_2O$ 体系决定,将溶解过程中值绘于四元体系中,偏离 25℃ 的溶解度相图,且 KCl 结晶区缩小,NaCl 区增大.

3.2 不同温度 NaCl D 溶液对光卤石溶解过程的影响,以及 50、70℃ 溶解过程的分析数据列于表 4.

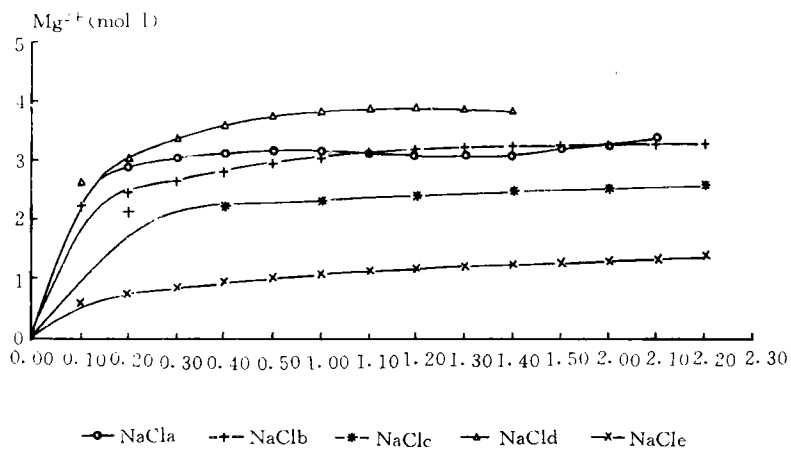


图 2 不同温度下 NaCl D 溶液溶解光卤石的 $C_{Mg^{2+}} \sim t$ 曲线

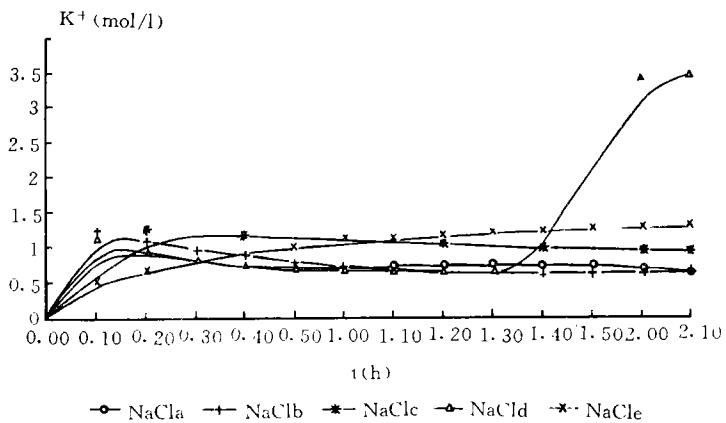


图 3 不同温度下 NaCl D 溶液溶解光卤石的 $C_{K^{+}} \sim t$ 曲线

表 3 光卤石在 NaCl 溶液中结晶过程 K^+ 的拟合方程

No.	温度(°C)	NaCl 溶液	A_1	A_2	A_3	A_4
1	25	A	1.1587	-1.9211	2.8192	-1.2371
2	25	B	1.4264	-1.9802	1.5542	-4.0851
3	25	C	1.3541	-4.7742	1.4385	-1.3547
4	25	D	1.3465	-2.7183	3.5787	-1.5664
5	25	E	0.3319	1.9534	-1.4607	4.1073
6	50	D	1.2921	-2.7788	5.6074	-3.4923
7	70	D	1.5874	-5.1007	1.6791	1.6462

表 4 光卤石在不同温度下的 NaCl D 溶液中溶解过程的分析数据

25°C mol/kg H ₂ O				50°C mol/kg H ₂ O				70°C mol/kg H ₂ O			
t(min)	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	t(min)	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	t(min)	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
5	2.189	1.059	0.928	10	3.740	1.092	0.717	2	3.291	1.525	1.168
10	2.180	1.017	0.877	15	4.022	0.946	0.594	5	3.522	1.354	0.816
15	2.547	0.907	0.817	25	4.191	0.917	0.538	8	3.803	1.279	0.697
25	2.940	0.748	0.589	60	4.218	0.888	0.503	10	4.012	1.171	0.457
35	3.069	0.682	0.451	90	4.207	0.875	0.523	20	4.049	1.175	0.537
60	3.406	0.594	0.279	104	4.214	0.893	0.453	32	4.278	1.108	0.352
90	3.410	0.579	0.265	115	4.219	0.885	0.640	60	4.379	1.018	0.446
120	3.412	0.581	0.275	125	4.208	0.899	0.474	100	4.489	1.021	0.469
200	3.380	0.596	0.289	305	4.189	0.862	0.533	120	4.466	1.062	0.343
300	3.408	0.599	0.248					150	4.469	1.081	0.322
420	3.427	0.591	0.247								
745	3.986	0.590	0.257								

由表 4 作图 4、图 5。

从图 4 可以看出 Mg^{2+} 25°C 溶解度曲线在 50°C 和 70°C 之下, 50°C 和 70°C 曲线几乎重合, 随温度升高溶解度增大; K^+ 50°C 和 70°C 曲线相差明显, 曲线上有一极大点, 然后随时间增长而降低, 说明 K^+ 的溶解是光卤石中第一步, 然后再从溶液中以 KCl 形式结晶析出, 所以用溶解过程中 Mg^{2+} 计算光卤石溶解, 用 K^+ 计算 KCl 的结晶是可以的。固相 X-ray 粉末衍射鉴定结果如图 6。

3.3 呈现极大现象

从图 2, 3, 5 中各溶解度曲线都显示出溶解过程中有极大点, 再一次表明 KCl 的结晶是通过溶解达到过饱和态后开始析出的。

3.4 动力学方程

曾采用 Stumm 的动力学方程 ($dC/dt = K(C_{\infty} - C)^n$, $dC/dt = K_1 + K_2(C_{\infty} - C)$) 进行拟合, 得光卤石的溶解动力学方程:

$$25^{\circ}\text{C NaCl: A 溶液} \quad dC/dt = -0.7895 + 2.735(3.200 - C)$$

$$\text{B 溶液} \quad dC/dt = +0.1157 + 2.770(3.307 - C)$$

$$\text{C 溶液} \quad dC/dt = 0.1341 + 2.777(5.364 - C)$$

$$\text{D 溶液} \quad dC/dt = 0.0571 + 2.748(3.865 - C)$$

$$\text{E 溶液} \quad dC/dt = 0.3809 + 2.662(4.278 - C)$$

$$50^{\circ}\text{C NaCl: D 溶液} \quad dC/dt = 0.0142 + 2.641(4.207 - C)$$

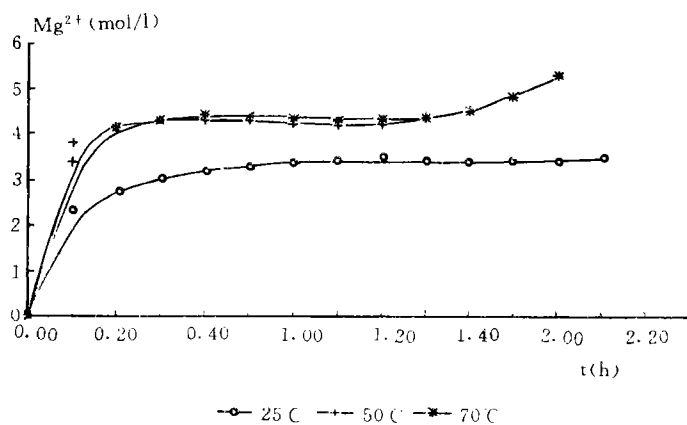


图 4 不同 NaCl 溶液中溶解光卤石的 $C_{Mg^{2+}} \sim t$ 曲线

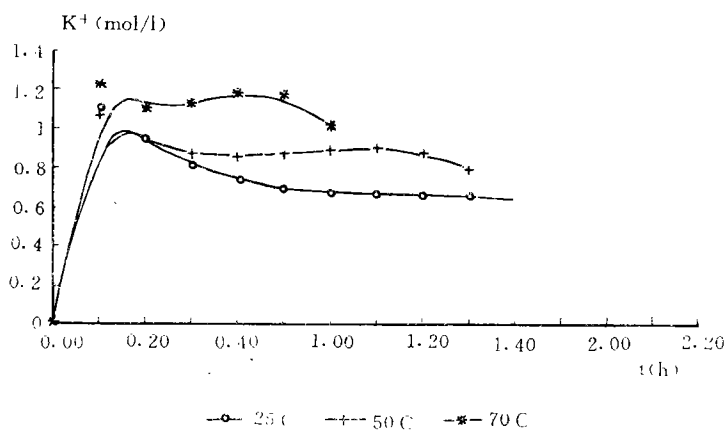


图 5 不同 NaCl 溶液中溶解光卤石的 $C_{K^+} \sim t$ 曲线

70℃ NaCl: D 溶液 $dC/dt = -0.3139 + 2.662(4.278 - C)$

KCl 的结晶动力学:

25℃ NaCl: A 溶液 $-dC/dt = 0.0401 + 2.744(0.7102 - C)$

B 溶液 $-dC/dt = -0.0840 + 2.767(0.6578 - C)$

C 溶液 $-dC/dt = -0.2569 + 2.781(0.8381 - C)$

D 溶液 $-dC/dt = 0.0108 + 2.744(0.6556 - C)$

E 溶液 $-dC/dt = 0.3927 + 2.776(1.344 - C)$

50℃ NaCl: D 溶液 $-dC/dt = 0.0360 + 1.970(0.8752 - C)$

70℃ NaCl: D 溶液 $-dC/dt = 0.0443 + 2.649(1.108 - C)$

拟合所得诸方程式中 K_1 与 NaCl 浓度、温度有关, 而 K_2 近于常数.

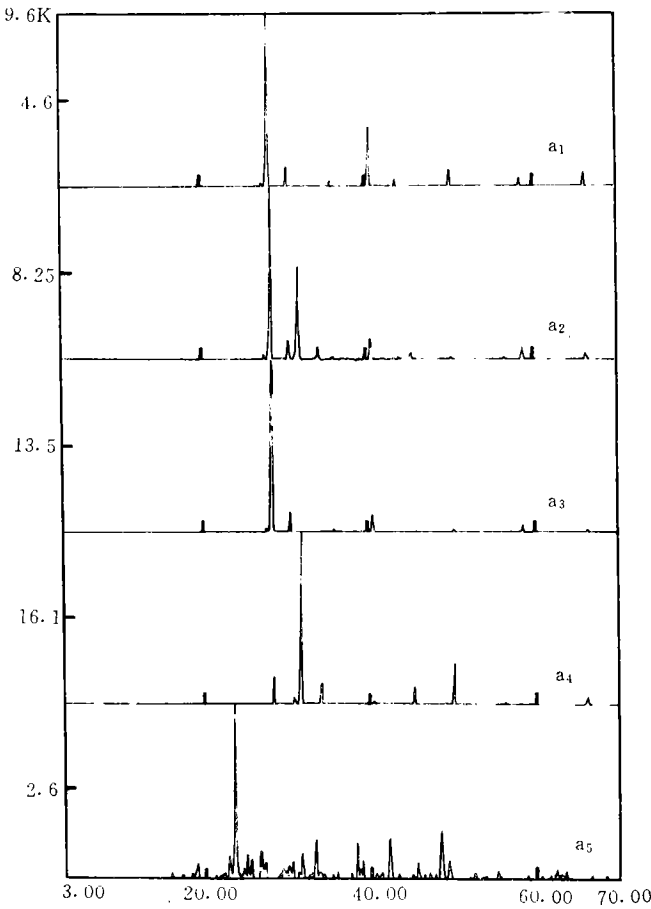


图 6 固相 X-ray 粉末衍射图

参 考 文 献

- [1] 夏树屏,洪显兰,高世扬. 海湖盐与化工. 1994,23,(2):10—16
- [2] Hoffman H.,Emons H. H. . BergaKademie. 1969,21(8):486—90
- [3] Hoffman H. . BergaKademie. 1969,21(11):674—78
- [4] Emons H. H. , Voisht M. V Freib. Forsch 1981. A628,51—56
- [5] GrebenniKov,N. P. , Tr. Volgograel, Gos. Nauch. . 1973,20:58—9
- [6] 夏树屏,洪显兰,高世扬. 盐湖研究. 1993,1(4):52—59
- [7] 洪显兰,夏树屏,高世扬. 应用化学. 1994,11(3):26—31
- [8] 高世扬,陈学安,夏树屏. 化学学报. 1990,48(11):1049—57
- [9] 夏树屏,刘志宏,高世扬. 无机化学学报. 1993,9(12):269

Study on effect of NaCl on dissolution of carnallite

Bao Jiqing Xia Shuping

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

ABSTRACT

In this paper, We have studied the effects of temperature and concentration of NaCl solution on dissolution on carnallite. The results shown that the effect of NaCl concentration on dissolution of carnallite is little, but the effect of temperture is complicated. The kinetic equations for the dissolution of carnallite and for the crystallization of KCl in NaCl aqueous solution have been given.

Keywords NaCl, carnallite, kinetic