

明矾等温脱水动力学研究

郭玉林 陈若愚 李 武 夏树屏 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 西安 710043)

摘要 确定了明矾在等温脱水过程中的中间产物和脱水阶段及其动力学方程, 解释了明矾在脱水过程中存在的反常现象, 明确了熔体的物态。

关键词 明矾 等温脱水 动力学

明矾 $[\text{K}_2\text{Cl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ (分析纯)的含水量占总质量的 45.3%, 以明矾为原料进行固—固反应时, 尤其在大规模脱水生产工艺过程中会存在粘结、膨胀等问题, 所以, 预脱水是工艺中不可缺少的一步。中国科学院院士高世扬等人在利用我国丰产的精选矾矿产品与盐湖产品硼酸反应, 进行硼酸铝晶须的合成研究中, 所用的明矾就需要进行预脱水。制取少量无水明矾实验是在 300℃ 下煅烧明矾 4h, 得到无水物料具有较小的视密度和较大的比容(体积大约增加 1 倍)。要想在工业生产上得到大量的无水明矾, 研究其脱水过程就显得十分重要。国外近年来的文献对明矾热行为的研究着重于明矾的热分解阶段, 对明矾脱水过程涉及的较少^[1]。

等温脱水方法能够得到脱水中间过程物料结构变化的信息和中间稳定的固相。根据得到的 DTA, TG 和 X-Ray 射线粉末衍射分析结果, 确定脱水失重和脱水后物相组成变化的关系, 脱水率随温度和时间变化的关系, 探讨明矾在恒温下脱水过程的机制, 各个脱水阶段所遵循的动力学方程及其动力学参数, 确定脱水阶段的化学反应式和中间产物的物态变化。

1 原料

将分析纯明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (西安化学试剂厂)研磨, 过筛, 保留 80—120 目之间的物料, 在 40℃ 恒温烘箱内进行恒重后, 转入盛有硅胶的干燥器保存备用。实验时采用化学分析法^[2]: Al^{3+} 用 EDTA 络合滴定法, K^+ 用四苯硼化钠重量法、 SO_4^{2-} 用硫酸钡法, H_2O 用差减法。 Al^{3+} , SO_4^{2-} , H_2O 的分析结果表明(表 2), 摩尔比基本符合明矾 1 : 1 : 2 : 12 的化学式量关系。

2 实验过程

1). 准确称量 1 克(在电子天平上称量, 精确到四位有效数字)上述处理过的样品(平行样)放入称量瓶中, 在选定温度(精确到 0.5℃)的烘箱中进行脱水, 间隔一定时间取出, 盖上磨口玻璃盖, 放置在盛有硅胶的干燥器中冷却 15 分钟后, 称量, 计算失重(%), 将样品重新放到恒温烘箱内, 重复上述过程, 直至样品在该温度下恒重, 冷却到室温的恒重样品进行化学分析和

XRD(Rigaku2400, Ni 滤波,Cu 靶)粉末衍射法进行物相鉴定,我们进行了 60,70,80,100,120,140,160,180,200,220 和 240℃的恒温。

2). 采用带有测温样品管和冷凝三口盛有甘油的 500ml 蒸馏瓶,在可控温调节的电炉上加热,观测样品液化温度范围。

3 明矾等温脱水的研究结果

明矾在 60—240℃各个恒温条件的最终脱水量随脱水时间变化如图 1 所示。各个恒温条件下最终脱水率与恒重物相冷却到室温后的 XRD 鉴定结果见表 1 和图 2,化学分析结果见表 2。

表 1 不同恒温条件下恒重物相的 XRD 鉴定结果

脱水温度(℃)	脱水率(%)	脱水分子数(mol)	物态	物	相
60	32.22	17.0	无定形	$K_5(HSO_3)_3S_2O_5, K_2S_2O_8$	
70	33.48	18.0	无定形	$Al(HSO_4)_3 \cdot 6H_2O$	
80	27.36	15.0	无定形	$Al(HSO_4)_3 \cdot 6H_2O$	
100	29.57	16.0	晶体	$KAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O, KAl$	
120	34.92	18.5	晶体	$(SO_4)_2$	
140	36.85	19.5	晶体	$KAl(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	
160	43.99	23.0	晶体	$KAl(SO_4)_2$	
180	44.29	23.3	晶体	$KAl(SO_4)_2$	
200	44.68	23.5	晶体	$KAl(SO_4)_2$	
240	45.45	24.0	晶体	$KAl(SO_4)_2$	

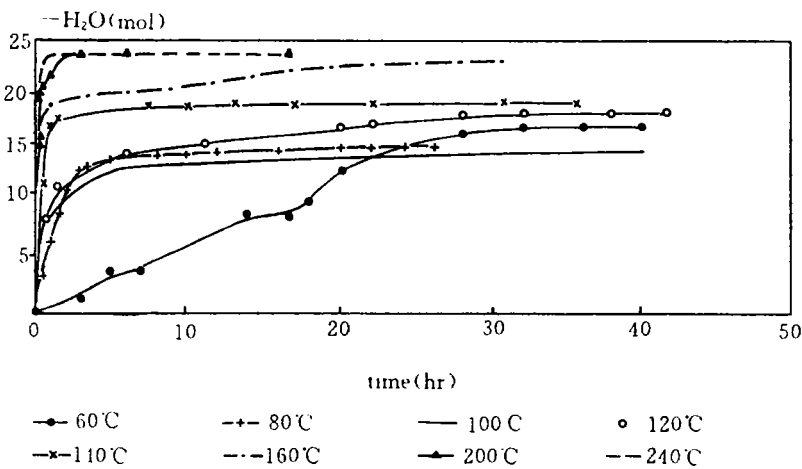


图 1 明矾在不同恒温条件下脱水率随时间的变化

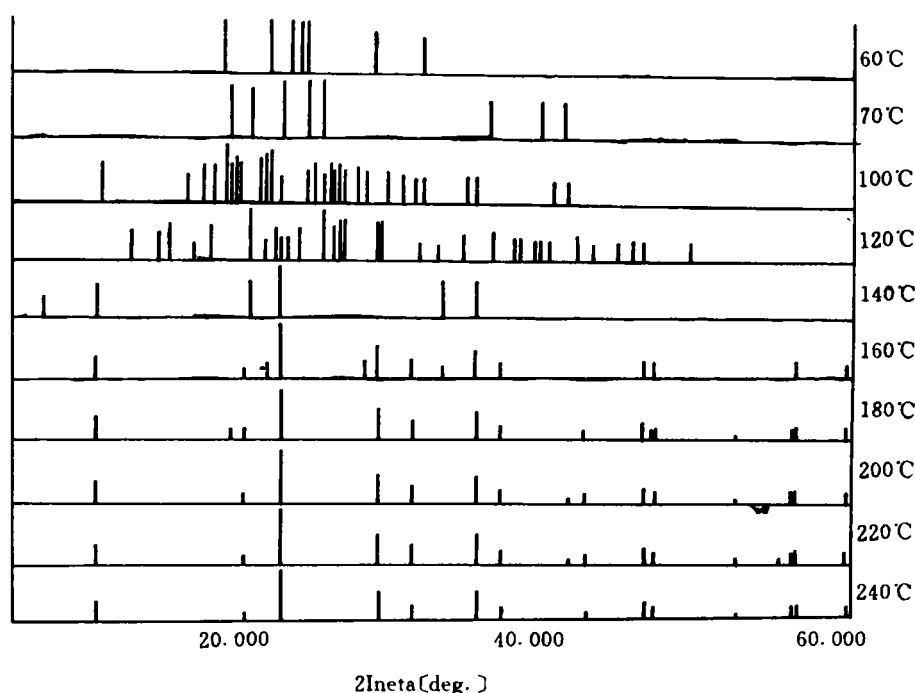


图 2 明矾脱水产物的 XRD 物相鉴定

表 2 明矾脱水产物的化学分析结果(样液均为 20.00ml)

No	温度	Al ³⁺ (mol)	K ⁺ (mol)	SO ₄ ²⁻ (mol)	n _{Al³⁺} : n _{K⁺} : n _{SO₄²⁻}	含水(mol)
1	70℃	0.168	0.167	0.344	1.00 : 0.99 : 2.04	3.80
2	140℃	0.087	0.088	0.177	1.00 : 1.01 : 2.03	1.92
3	180℃	0.108	0.108	0.216	1.00 : 1.00 : 2.00	0.69
4	200℃	0.083	0.082	0.167	1.00 : 0.99 : 2.01	0.46
5	240℃	0.214	0.214	0.429	1.00 : 1.00 : 2.00	0.077
6	原样	0.204	0.203	0.406	1.00 : 0.99 : 1.99	11.82

在不同温度脱水实验过程中,我们得到如下结果:

- 60 和 70℃ 恒温条件下物料从开始到脱水结束始终保持原有的形状。
- 80℃ 恒温实验大约进行 1h 后,物料呈现半透明的粘胶状,随着恒温时间的增长,半透明的物料量逐渐增加。
- 100℃ 恒温实验大约进行 30 分钟表面出现粘胶相,恒重冷却到室温后,固相呈半透明状。
- 120℃—140℃ 恒温实验,物料从开始阶段就出现液化现象,恒重后固相呈透明状,160℃—240℃ 恒重,固相呈白色不透明状。

e. 在连续升温过程中,物料存在明显的液化区域,温度范围为 $90.4^{\circ}\text{C}-130^{\circ}\text{C}$ 。

f. 尤其需要重点指出的是,明矾在 60°C 和 70°C 的恒重脱水量分别是 17.0 摩尔和 18.0 摩尔,比 80°C (15.0 摩尔)和 100°C (16.0 摩尔)时的脱水恒重量高,这两个温度点的反常现象是在非等温动力学实验中所不能观察到的。

4 明矾等温脱水的研究

明矾的结构研究表明^[3],明矾晶胞结构中有 6 个水分子配位在三价正离子 Al^{3+} 上;而其它 6 个水分子与金属离子没有直接作用,排列在 K^{+} 周围,他们与周围的离子只有较弱的离子和分子间作用力,这些水在晶胞中的结合能较低,随着温度的升高最先从晶胞中脱水。 80°C 和 100°C 时的稳定物相 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可能就是 6 个水脱失的结果,其余与 Al^{3+} 配位的 6 个水的结合方式和周围的环境比较复杂(一是水分子之间形成了氢键,二是硫酸根在晶胞中的排列是无序排列),所以具体的脱失顺序并不清楚。

从表 1、表 2 中明矾脱水温度、脱水恒重量化学分析结果和物相鉴定的结果可以看出,冷却到室温后的类型与脱水恒重量密切相关,脱水可以归为以下几种:

第一种: 60°C 和 70°C 恒温脱水产物的物相是无定形,恒脱水重量分别是 17 和 18 摩尔,主要固相是无定形的 $\text{K}_5(\text{HSO}_3)_3\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

第二种: 80°C 和 100°C 脱水恒重物相主要是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 恒脱水重量是 15 和 16 摩尔。

第三种: 120°C 和 140°C 时恒脱水重量是 18.5 和 19.5 摩尔,脱水恒重物相主要是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 。

第四种: 160°C , 180°C , 200°C 和 240°C 脱水恒重物相是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, 脱失水分别是 23.0, 23.3, 23.5 和 24.0 摩尔。

可见,物料脱水恒重量与物相的存在形式有着密切的因果关系。 60 和 70°C 恒温脱水时的恒重量要高于 80 和 100°C (图 1),部分原因就是恒温脱水产物存在不同的物态和物相所造成的。明矾脱水较为稳定的物相是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

此外,在 60°C 和 70°C 恒温脱水时,明矾失去结构水,此时脱失的水扩散得很充分,很快脱离表面,物料仍保持原有的状态,脱失的水可以容易地通过物料空隙,以气相扩散方式扩散到表面,再扩散到空气中,此过程是单一固相脱水过程。

在 80°C 以上温度实验过程观察到明显的固相液化现象,这一过程既存在着物相的转化(图 1),又存在着物态的变化(固—液—固)。从另一角度我们认为,由于明矾在脱水过程中出现明显的液态区域($90.4^{\circ}\text{C}-130^{\circ}\text{C}$),物料内部存在着温度梯度,液态表面温度稍低,从而在表面形成了粘结性薄膜,阻挡了水蒸气的蒸发,这就造成了 $80-100^{\circ}\text{C}$ 的温度段随着温度的升高脱水量反而下降的“反常”现象。利用甘油浴加热物料使其连续升温,观察发现明矾的自熔现象是盐溶解在自身的结晶水中,形成电解质溶液,其液化点为 90.4°C ,从而证明熔体不是玻璃态,也不是胶体。

5 等温脱水的动力学处理

根据热分析专著^[4-5]中所述,不同反应历程脱水动力学方程应用 α 与 t 的关系可以计算。数据处理中使用 Basic 编辑程序检验了目前应用的 11 个动力学方程(见表 3)。

表 3 目前应用的动力学方程

No	equation	n	f(α)
1	contracting geometry	2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
2	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}$	3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
3		3/2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
4	Erofeef	2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
5		3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
6	2D diffusion controlled	—	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
7	Ginstling—brounstern	—	$(1 - 2/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
8	Rungc—hutta	—	$dc/dt = k(1 - \alpha)^n$
9			$\alpha = kt$
10			$kt = \ln[1/(1 - \alpha)]$
11			$kt = \ln[\alpha/(1 - \alpha)]$

检验的结果表明:

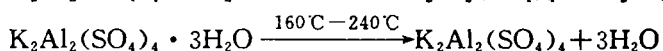
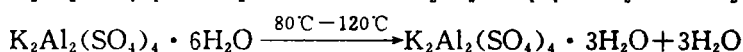
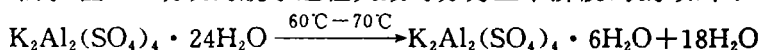
60℃, 70℃时的动力学行为符合线性方程 $\alpha = 0.31t$ 。

80℃, 100℃, 120℃时的动力学行为符合积分方程 $0.501t = \ln[1/(1 - \alpha)]$ 。

140℃, 160℃, 180℃, 200℃, 240℃适用 $dc/dt = 1.15(1 - \alpha)^{2.30}$ 处理,

其中 k 表示速率常数, n 为反应级数, α 为分离度。

明矾的脱水过程 DTG, DSC 曲线上分别有两个明显的吸热峰和几个小的吸热峰且重合得非常好(图 3), 明矾的脱水过程大致可分为三个阶段, 表示如下:



6 结论

(1) 60℃—70℃等温脱水过程是单一固相的脱水过程, 其脱水恒重量明显高于 80℃和 100℃脱水恒重量, 明矾在 80℃—240℃等温脱水经过固—液—固的相变化过程, 整个过程既有物相的转变, 又存在着物态的变化。

(2) 脱水恒重物相不同, 除了无水 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 盐外, 难以获得纯的中间含水明矾。60℃—70℃脱水物相呈无定形, 80℃—100℃脱水物相是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 120℃脱水物相是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 160℃—240℃脱水物相是 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 。

(3) 我们发现脱水过程中液态物质是盐溶解在自身的结晶水中形成的电解质溶液, 不是玻璃态, 也不是胶体。液化点是 90.4℃, 溶体均相温度范围是 90.4℃—130℃。该原料自溶液化现象, 致使样品在自身的结晶水中发泡、粘结, 因而大规模明矾脱水需分两步进行。80℃以下脱失大部分水, 而后在 160—200℃脱失另外一部分结晶水。

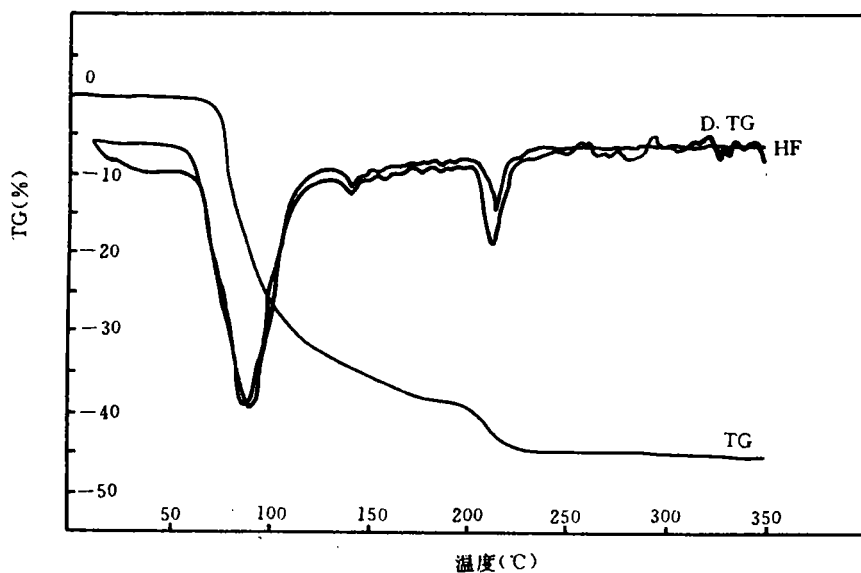


图3 明矾的热分析图谱(2 °C/min 升温)

参 考 文 献

- [1] J. Pysiak and A. Glinka, thermochim ACTA, 1981, 44.
- [2] 中国科学院青海盐湖研究所分析室, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社(第二版), 1988: 35, 39, 102.
- [3] 刘振海, 热分析导论, 化学工业出版社, 1991: 115.
- [4] 陈镜泓, 李清儒, 热分析及其用, 科学出版社, 1985: 134.
- [5] 周公度, 结构化学基础, 北京大学出版社, 461.

The Study on the kinetics of the Isothermal Dehydration of Alum

Guo Yulin Chen Ruoyu LiWu Xia Shuping Gao Shiyang
(The institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043)

Abstract

The solid products and the kinetics equations of the individual stages of Alum were determined. The abnormal phenomenon in the process of isothermal dehydration was explained and the state of melt substance was identified.

Keywords Alum, The isothermal dehydration, Kinetics

《盐湖研究》1999 年征订启事

《盐湖研究》是国家科技部(原国家科学技术委员会)批准的、由中国科学院青海盐湖研究所主办的综合性科技刊物。1992 年创刊(原名《盐湖科技资料》,1986 年更名为《盐湖研究》,1993 年起公开发行。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》可供有关从事地学、无机化学、化工、盐化工、分析化学、采选矿技术等学科的科研、设计和管理人员及轻化工、冶金、建材系统的有关人员参阅。

本刊为季刊,16 开 80 页,单价 8.00 元/本,刊号:CN63-1026/P,国内由《盐湖研究》编辑部出版发行,国外由中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱)发行。单位订购通过银行信汇,个人订购通过邮局汇款。

收款单位:中国科学院青海盐湖研究所

开户银行:中国工商银行青海省分行直属支行

银行帐号:15326404313

邮局汇款:青海省西宁市新宁路 18 号《盐湖研究》编辑部 收

邮 编:810008

电 话:0971-6144306

传 真:0971-6146002